Untersuchungen über den isobaren Abbau der Alkali- und Erdalkali-trimolybdathydrate

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Wolfgang Krüger

aus Leipzig

D 188

1968

Tag der mündlichen Prüfung: 16. 2. 68

Tag der Promotion: 13 MAI 1968

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

1. Berichter: Professor Dr. K.F. Jahr

2. " Professor Dr. J. Jander

Inhaltsverzeichnis

Seite

I. Einleitung 1

II. Literaturübersicht über Alkali- und Erdalkalitrimolybdathydrate 4

III. Problemstellung 8

IV. Darstellung der Alkali- und Erdalkalitrimolybdathydrate 8

V. Analyse der Verbindungen 11

1. Analysenmethoden 11

a) Bestimmung des Wassergehaltes 11

b) Bestimmung des Molybdängehaltes 12

c) Bestimmung des Lithiumgehaltes 12

d) Bestimmung des Kaliumgehaltes 12

e) Bestimmung des Magnesiumgehaltes 12

f) Bestimmung des Calciumgehaltes 12

g) Bestimmung des Bariumgehaltes 13

2. Analysenergebnisse 13

VI. Untersuchungen an den Polymolybdathydraten 15

1. Untersuchungsmethoden 15

a) Thermischer Abbau 15

b) DTA 17

c) Röntgenuntersuchungen 17

d) IR-Spektren 17

2. Untersuchungsergebnisse 18

A. $Li_2O.3MoO_3.7,2H_2O$ 18

a) Thermischer Abbau 18

b) DTA 20

c) Röntgenuntersuchungen 22

d) IR-Spektren 24

B. $K_2O.3MoO_3.3H_2O$ 27

a) Thermischer Abbau 27

b) DTA 27

c) Röntgenuntersuchungen 30

d) IR-Spektren 30

Seite

C. $CaO.3MoO_3.5,5H_2O$ 34

a) Thermischer Abbau 34

b) DTA 34

c) Röntgenuntersuchungen 37

d) IR-Spektren 39

D. $1,12BaO.3,00MoO_3.2,70H_2O$ 42

a) Thermischer Abbau 42

b) DTA 42

c) Röntgenuntersuchungen 42

d) IR-Spektren 47

E. $MgO.4MoO_3.12,78H_2O$ 49

a) Thermischer Abbau 49

b) DTA 51

c) Röntgenuntersuchungen 51

d) IR-Spektren 54

VII. Untersuchung der kernmagnetischen Protonenresonanz 57

1. Untersuchungsmethode 57

2. Untersuchungsergebnisse 58

VIII. Diskussion 59

IX. Zusammenfassung 64

X. Tabellenanhang 66

XI. Literaturverzeichnis 78

I. Einleitung

Wie fast alle Salze mit polykondensierten Anionen, die aus wäßriger Lösung kristallisieren, haben auch die sogenannten "Trimolybdate" der Alkali- und Erdalkalimetalle einen gewissen Wassergehalt. Dieser ist offensichtlich zum Aufbau ihrer Kristallstruktur sehr wesentlich.

Allerdings sind die Kenntnisse über die Art und Weise des Einbaus des Wassers in das Gitter einer Verbindung mit polykondensierten Ionen äußerst gering. Auf analytischem Wege läßt sich nur der Gesamtwassergehalt einer Substanz ermitteln. Daraus lassen sich jedoch keine Schlüsse über ihren Aufbau ziehen. Man versuchte daher schon sehr frühzeitig, eine Unterteilung des Gesamtwassergehaltes einer Verbindung vorzunehmen und benutzte dazu die Siedetemperatur des Wassers unter Normaldruck als Unterscheidungsmerkmal. Das erst oberhalb dieser Temperatur aus der Verbindung entfernbare Wasser wurde als "Konstitutions- oder Strukturwasser" bezeichnet, bei dessen Abgabe sich die Konstitution bzw. Struktur der Verbindung ändern sollte. Das unter 100°C abgegebene Wasser wurde als "Kristallwasser" bezeichnet.

Die durch die Siedetemperatur des Wassers gegebene Unterscheidung erwies sich jedoch schon bald als ausgesprochen willkürlich, aber die Bezeichnungen "Struktur- bzw. Konstitutionswasser" und "Kristallwasser" haben sich erhalten. Allerdings ist die Bedeutung dieser Begriffe heute exakter definiert.

Unter "Struktur- bzw. Konstitutionswasser" versteht man heute ionogen oder kovalent gebundene OH-Gruppen, deren Wasserstoff in wäßriger Lösung nicht durch Kationen ersetzt

werden kann. Bei der Stellung des Molybdäns im Periodensystem der Elemente kommen nur kovalent gebundene OH-Gruppen in Betracht. Wasser im eigentlichen Sinne, also ein diskretes H_2O-Molekül, kann aus diesen Verbindungen infolge Zufuhr thermischer Energie durch Abspaltung aus zwei OH-Gruppen entstehen, wobei aus den zwei Hydroxogruppen eine Oxogruppe gebildet wird. Das Wasser wird anschließend meistens sogleich aus dem Gitter entfernt, da dieses durch die Energiezufuhr so aufgeweitet worden ist, daß die H_2O-Molekeln nicht mehr ins Gitter eingebaut werden können. Es bildet sich also eine neue Verbindung, mit deren Entstehen zwangsläufig die Bildung einer neuen Kristallstruktur gekoppelt ist.

Die Bezeichnung "Kristallwasser" verwendet man heute dann, wenn sich diskrete H_2O-Molekeln in Kristallen an festen Gitterpunkten befinden. Nach der Entfernung dieser Molekeln aus dem Gitterverband ändert sich ebenfalls die Kristallstruktur der Verbindung. Sie ändert sich jedoch nicht, wenn durch Zufuhr thermischer Energie nur adsorbiertes Wasser, eingeschlossene Mutterlauge, oder Kapillarwasser, wie z.B. in den Zeolithen, aus den Kristallen entfernt wird.

Der Nachweis einer Kristallstrukturänderung läßt sich mit Hilfe von Röntgenuntersuchungen verhältnismäßig einfach an Kristallpulvern führen. Die Unterscheidung zwischen kovalent gebundenen OH-Gruppen und Kristallwasser ist jedoch schwieriger, da Wasserstoff keine Röntgeninterferenzen liefert und somit Röntgenstrukturuntersuchungen nicht zum Ziele führen. Erst durch Anwendung neuerer physikalisch-chemischer Methoden ist es möglich, näheren Aufschluß über den molekularen Aufbau kristallisierter Substanzen zu erlangen. Zu diesen Methoden gehören die Raman- und IR-Spektroskopie, die Neutronenbeugung und die Messung der Kernresonanz, in diesem Spezialfall die Messung der kernmagnetischen Protonenresonanz. Allerdings sind auch diese Verfahren nicht uneingeschränkt anwendbar. So ist die Ramanspektroskopie kristallisierter Verbindungen heute noch weitgehend

an Einkristalle gebunden, und Neutronenbeugungsuntersuchungen sind standortbedingt, da sie nur in der Nähe von Kernreaktoren ausgeführt werden können, in denen große Neutronenflußdichten herrschen, da man Neutronenstrahlen nicht bündeln, sondern nur durch Ausblenden leidlich parallele Strahlen erzeugen kann. Außerdem benötigen sie größere Substanzmengen. Mit Hilfe der Infrarotspektroskopie und der kernmagnetischen Protonenresonanz ist es im Zusammenhang mit thermischen und röntgenanalytischen Untersuchungen jedoch möglich, wesentliche Einblicke in Struktur und molekularen Aufbau kristallisierter, aber nicht in Form von Einkristallen vorliegender Verbindungen von Salzen mit polykondensierten Anionen, u.a. auch den aus wäßriger Lösung kristallisierenden sogenannten "Trimolybdaten" zu erlangen.

II. Literaturübersicht über Alkali- und Erdalkalitrimolybdate

Ein Lithiumtrimolybdathydrat wird erstmalig von F. Ephraim und M. Brand[1] beschrieben. Sie engten eine gesättigte Lösung von $Li_2O.4MoO_3.7H_2O$ ein, filtrierten die sich abscheidende Molybdänsäure ab und erhielten nach dem Verdunsten der Mutterlauge eine Substanz, der sie die Formel $Li_2O.3MoO_3.7H_2O$ zuschreiben, wobei das letzte Mol Wasser erst beim Schmelzen der Substanz entfernbar sein soll. Die Verfasser erwähnen jedoch nicht, welches Trockenmittel sie im Exsiccator zum Eindunsten der Mutterlauge verwendeten. Weiter beschäftigte sich G. Wempe[2] mit Lithiumtrimolybdathydraten. Er dunstete eine Lösung von Li_2MoO_4 mit der berechneten Menge Salzsäure zur Trockne ein und gibt der so erhaltenen Substanz die Formel $Li_2O.3MoO_3.H_2O$. Er gründet die Formel nur auf die Bestimmung des Gehaltes an Li_2O und MoO_3. Aus den angegebenen Analysenwerten ergibt sich jedoch ein um 25 % höherer Wassergehalt, als der Formel entsprechen würde. Außerdem gibt der Autor nicht an, auf welche Weise er das sich bei der Herstellung der Verbindung bildende LiCl aus dem Rückstand entfernt hat. Vom gleichen Verfasser wird noch ein Lithiumtrimolybdattetrahydrat beschrieben, das er durch Zugabe von Salzsäure zu einer konzentrierten Lösung von Li_2MoO_4 erhielt. Bei dieser Substanz wurde jedoch nicht der Gehalt an Li_2O, sondern durch Erhitzen der Wassergehalt bestimmt. Allerdings wurde die Entwässerung bei nur 120°C vorgenommen. Nach einer etwas abgewandelten Methode erhielt G. Wempe noch ein Salz der Zusammensetzung $Li_2O.3MoO_3.4,25H_2O$. Auch bei dieser Verbindung wurde zur Ermittlung des Wassergehaltes nur auf 120°C erhitzt, und eine Bestimmung des Li_2O erfolgte nicht.

Über die Zusammensetzung des Natriumtrimolybdathydrats liegt eine eigene Untersuchung[3] vor, in der sich auch eine Übersicht der älteren Literatur über Natriumtrimolybdathydrate befindet. Die Zusammensetzung der Verbindung konnte

als $Na_2O.3MoO_3.4H_2O$ ermittelt werden, wovon 1 H_2O fester gebunden ist, und das Monohydrat auch eine andere Kristallstruktur besitzt. Ob es sich dabei um kovalent gebundene OH-Gruppen handelt, konnte mit den angewandten Untersuchungsverfahren nicht geklärt werden.

Von L. Svanberg und H. Struve[4] wird zuerst ein Kaliumtrimolybdathydrat beschrieben. Sie erhielten durch Hydrolyse von Kaliumparamolybdat eine Substanz der Zusammensetzung $K_2O.3MoO_3.3H_2O$. Auch durch Versetzen einer Lösung von MoO_3 in K_2CO_3 mit Salpetersäure im Überschuß wurde eine Verbindung dieser Zusammensetzung erhalten. Nach H. Struve[5] bildet sich diese Verbindung auch beim Erkalten einer bei Siedetemperatur mit MoO_3 gesättigten Kalilauge. F. Ullik[6] erhielt durch Zusammenschmelzen von K_2CO_3 und MoO_3 im Verhältnis 2:1 und Auskochen der Schmelze ebenfalls eine Substanz dieser Zusammensetzung. Nach Angabe des Autors soll das Hydratwasser durch Erhitzen auf 100°C vollständig entfernbar sein. F. Westphal[7] will durch Einwirkung von kaltem Wasser auf isomorphe Mischungen von Kalium- und Ammoniumparamolybdat eine Verbindung der Zusammensetzung $K_2O.3MoO_3.11H_2O$ erhalten haben. A. Junius[8] erhielt bei der Elektrolyse von K_2MoO_4 unter Verwendung eines Diaphragmas im Anodenraum einen Schlamm, aus dem nach Auflösen in kochendem Wasser und Fällen mit Alkohol seidenglänzende Nadeln, die luftbeständig waren und der Zusammensetzung $K_2O.3MoO_3.2H_2O$ entsprachen, erhalten wurden. G. Wempe[2] erhielt eine Verbindung der Zusammensetzung $K_2O.3MoO_3.3H_2O$, indem er eine K_2MoO_4-Lösung mit der für die Bildung eines Tetramolybdats berechneten Menge Salzsäure versetzte. Frühere Versuche desselben Autors hatten bereits Produkte mit Wassergehalten von 2 und 2,75 Mol ergeben. Auch von A. Rosenheim[9] wurde die Verbindung $K_2O.3MoO_3.3H_2O$ durch Erwärmen einer Lösung von Kaliumparamolybdat erhalten. Nach F. Hoermann[10] soll sich die Verbindung $K_2O.3MoO_3.H_2O$ immer dann bilden, wenn in Kaliummolybdatlösungen das Verhältnis $K_2O:MoO_3$ den für das

Entstehen des Paramolybdats notwendigen Minimalwert unterschreitet. Die Verbindung wird aus feinen seidenglänzenden verfilzten Nadeln bestehend beschrieben, die ihr Kristallwasser beim Erhitzen bis 100°C vollständig abgeben. Weitere Angaben über die Analyse der Substanz werden jedoch vom Autor nicht gegeben.

Über Rubidiumtrimolybdathydrate existieren recht widersprüchliche Angaben. F. Ephraim und H. Herschfinkel[11] beschreiben eine Verbindung $Rb_2O.3MoO_3.6,5H_2O$, die sie aus der Mutterlauge der Substanz $3Rb_2O.8MoO_3.6H_2O$ nach mehrtägigem Stehen über konzentrierter Schwefelsäure im Exsiccator erhielten. Eine Verbindung der Zusammensetzung $Rb_2O.3MoO_3.3H_2O$ will A. Rosenheim[9] durch Hydrolyse des Rubidiumparamolybdats erhalten haben. Er macht dazu jedoch keine näheren Angaben. Eine Substanz gleicher Zusammensetzung beschreibt G. Wempe[2]. Er erhielt sie durch Kochen einer Lösung von Rb_2CO_3 mit überschüssigem MoO_3 und Verdunsten des Wassers nach Auftropfen der Lösung auf eine Glasplatte bei Raumtemperatur. Wie Chr. Thieme[12] zeigen konnte, erhält man durch Zugabe einer Rubidiumchloridlösung zu einer Natriummolybdatlösung der Azidifikation 1,34, die 0,1m an Mo ist, keine Fällung eines Rubidiumtrimolybdathydrats, sondern rund 60 % des in der Lösung enthaltenen Molybdäns fallen als $Rb_2O.4MoO_3.2,5H_2O$ aus.

Über die Bildung eines Cäsiumtrimolybdathydrats existiert in der Literatur nur eine Angabe. Danach wollen F. Ephraim und H. Herschfinkel[11] beim weiteren Erhitzen der kristallisierten Verbindung $Cs_2O.5MoO_3.5H_2O$ mit der Mutterlauge auf dem Wasserbad ein weißes amorphes Salz der Zusammensetzung $Cs_2O.3MoO_3.H_2O$ erhalten haben.

Die Bildung eines Berylliumtrimolybdathydrats ist bisher in der Literatur noch nicht beschrieben, ja es ist bis jetzt überhaupt zweifelhaft, ob Berylliumpolymolybdate existieren. Ein Magnesiumtrimolybdathydrat wurde bisher nur von F. Ullik[6]

beschrieben. Beim freiwilligen Verdunsten einer mit Essigsäure im Überschuß versetzten Lösung von $MgMoO_4.7H_2O$ erhielt er eine Verbindung der Zusammensetzung $MgO.3MoO_3.10H_2O$.

Auch eine Verbindung $CaO.3MoO_3.6H_2O$ wird von F. Ullik[6] genannt. Sie wurde durch freiwilliges Verdunsten einer durch Kochen von $CaCO_3$ mit MoO_3 im Überschuß in wäßriger Suspension nach Filtration hergestellten Lösung erhalten.

Von G. Wempe[2] wird ein Strontiumtrimolybdathydrat der Formel $SrO.3MoO_3.0,5H_2O$ beschrieben, das er aus der wäßrigen Lösung der Verbindung $SrO.8MoO_3.7H_2O$ beim Eindunsten bis zur Trockne erhalten haben will. Er erwähnt jedoch nicht, ob und wie er die dabei noch mit entstehende Molybdänsäure aus dem Rückstand entfernt hat.

Über eine Verbindung der Zusammensetzung $BaO.3MoO_3.3H_2O$ wird von L. Svanberg und H. Struve[4] berichtet. Sie wurde von ihnen durch Fällung mit $BaCl_2$ aus einer Lösung von $K_2O.3MoO_3$ erhalten. Diese Substanz wird als weißer flockiger Niederschlag beschrieben, der beim Glühen unter Verlust von Wasser schmilzt.

III. Problemstellung

Es soll versucht werden, Trimolybdathydrate mit den Kationen Li^+, K^+, Cs^+, Mg^{2+}, Ca^{2+} und Ba^{2+} herzustellen. Durch analytische Bestimmung der einzelnen oxidischen Bestandteile soll die genaue Zusammensetzung des jeweiligen Trimolybdathydrats festgestellt und dieses dann thermisch auf statischem Wege isobar entwässert werden. Der Abbauvorgang soll mit Hilfe der Differentialthermoanalyse (DTA), von Röntgendiffraktometeraufnahmen sowie durch Aufnahme der Infrarotspektren verfolgt werden. Im besonderen soll ferner versucht werden, zu klären, ob in den Trimolybdathydraten kovalent an Mo gebundene OH-Gruppen enthalten sind. Zu diesem Zweck sind, neben den Infrarotspektren, noch die kernmagnetischen Resonanzsignale der in den Trimolybdaten enthaltenen Protonen aufzunehmen.

IV. Darstellung der Alkali- und Erdalkalitrimolybdathydrate

Zur Herstellung der Substanzen wurde ein von F. Ullik[6)] angegebenes Verfahren zur Darstellung von Calciumtrimolybdathydrat in etwas abgewandelter Form zur Anwendung gebracht. Es wurden dazu Lösungen der Alkalicarbonate und, im Falle des $MgCO_3$, eine Aufschlämmung benutzt. Zu diesen Lösungen bzw. der Suspension wurde in der Siedehitze unter ständigem Rühren portionsweise, um ein Überschäumen durch entweichendes CO_2 zu vermeiden, festes MoO_3 in stöchiometrischer Menge zugefügt. Nach Beendigung der Zugabe wurden die meist noch milchig-trüben Lösungen solange weiter zum Sieden erhitzt, bis man erkennen konnte, daß nur noch ganz geringe Mengen ungelöster Substanz flitterartig in der sonst klaren Lösung schwebten. Diese Flitter wurden abfiltriert, die klaren Lösungen weitgehend im Rotationsvakuumverdampfer eingeengt

und, soweit nötig, im Kühlschrank zur Kristallisation gebracht. Die Kristallisation setzt beim Kaliumsalz sehr rasch ein, praktisch schon beim Abkühlen der noch verdünnten Lösung. Im Gegensatz dazu neigt das Lithiumsalz zur Ölbildung. Die Lösung dieses Salzes läßt sich soweit einengen, daß sie sirupös wird. Aus solchen Lösungen waren jedoch keine Kristalle zu erhalten. Diese bilden sich nur aus konzentrierten Lösungen, die noch die normale Viskosität besitzen. Allerdings erfolgt die Kristallisation sehr langsam. Zuerst erscheinen in den Lösungen winzige schleierartige, an Schimmelpilze erinnernde Gebilde, die sehr langsam weiterwachsen, bis dann im Laufe von 8 - 10 Wochen der gesamte Kolbeninhalt erstarrt ist. Auch wenn der gesamte Kolbeninhalt erstarrt, ist die Ausbeute an fester Substanz gering, da die erstarrte Masse in ihrer Beschaffenheit Quark ähnelt, und beim Abpressen auf dem Büchnertrichter nur eine dünne Schicht fester Substanz zurückbleibt. Das Filtrat muß danach erneut eingeengt und zur Kristallisation gebracht werden.

Bei der Herstellung des Magnesiumsalzes treten diese Schwierigkeiten nicht im gleichen Maße auf wie beim Lithiumsalz, obwohl die Löslichkeit auch dieses Salzes recht beträchtlich ist. Die Lösungen beider Salze färben sich beim Einengen blau, die Lösungen des Magnesiumsalzes manchmal auch gelb, aber die Salze kristallisieren farblos aus. Allerdings läßt sich eine oberflächliche Blaufärbung dieser später beim Trocknen an der Luft nicht vermeiden.

Im Gegensatz zu den bisher genannten Substanzen war es nicht möglich, auf diese Weise zu einem Cäsiumtrimolybdathydrat zu gelangen. Bei Zugabe von MoO_3 zu einer Cs_2CO_3-Lösung in der berechneten Menge findet zwar eine Reaktion statt, jedoch entsteht dabei keine Lösung, sondern nur eine Suspension, die auch durch weitere Zugabe von Wasser und längeres Kochen nicht in Lösung zu bringen war. Das Unlösliche bestand

offensichtlich zum überwiegenden Teil aus nicht umgesetztem Molybdän(VI)-oxid. Aus dem Filtrat kristallisierten nach einigen Tagen in geringer Menge Kristalle aus, die sich unter dem Mikroskop als stark lichtbrechende quadratische oder rechteckige Plättchen erwiesen, zwischen denen sich, allerdings in sehr geringer Menge, sehr feine Nädelchen befanden, die ein ähnliches Aussehen besaßen wie die bei Chr. Thieme[12] abgebildeten Kristalle des Natriumtrimolybdathydrats. Bei den stark lichtbrechenden Kristallen handelt es sich offensichtlich um das von W. Muthmann und W. Nagel[13] beschriebene $Cs_2O.4MoO_3.2H_2O$, worauf auch das Ergebnis einer Wasserbestimmung hindeutet. Wegen der Uneinheitlichkeit des Kristallisationsproduktes wurden die Untersuchungen über die Existenz eines Cäsiumtrimolybdathydrats nicht weitergeführt.

Zur Darstellung von Calcium- und Bariumtrimolybdathydrat erwies sich die für die Alkalitrimolybdathydrate angewendete Darstellungsmethode als nicht sinnvoll, da beide Salze schwer löslich sind, ganz besonders aber das Bariumsalz. Zur Herstellung der Erdalkalitrimolybdathydrate wurde daher ein von L. Svanberg und H. Struve[4] angegebenes Verfahren benutzt. Hierzu wurde eine Lösung von Lithiumtrimolybdat in der Siedehitze und unter ständigem Rühren mit der in wenig Wasser gelösten stöchiometrischen Menge $CaCl_2$ bzw. $BaCl_2$ versetzt und der entstandene Niederschlag nach dem Abkühlen abfiltriert. Die Lithiumtrimolybdatlösung wurde anstelle der von den Autoren verwendeten Kaliumtrimolybdatlösung benutzt, weil sowohl das Lithiumtrimolybdat als auch das in Lösung verbleibende LiCl eine größere Löslichkeit besitzt als die entsprechenden Kaliumverbindungen.

Die durch Kristallisation aus Lösung erhaltenen Substanzen wurden aus Wasser umkristallisiert, während die durch Ausfällen gewonnenen nur durch Waschen mit heißem Wasser gereinigt werden konnten. Ein Auskochen mit Wasser war bei letzteren auch bei sehr starkem Rühren infolge des Stoßens der Suspensionen nicht möglich. Die dargestellten Verbindungen

wurden bei Raumtemperatur an der Luft getrocknet.

Zerkleinert wurden die Reaktionsprodukte in einem mit Innenglasur versehenem Porzellanmörser, da sie, ganz besonders das Lithiumsalz, beim Zerreiben an den Wandungen der Reibschale und am Pistill haften blieben. Diese anhaftenden Schichten mußten in relativ kurzen Zeitabständen abgeschabt und erneut zermörsert werden, da der Zerkleinerungseffekt zwischen diesen verhältnismäßig weichen Oberflächen nur gering war, andererseits die anhaftende Schicht immer stärker wurde. Die Anwendung einer Kugelmühle schloß sich aus diesen Gründen aus. Nur durch ständigen Wechsel von Zerkleinern, Sieben und Abschaben war es möglich, die Substanzen in die gewünschten Korngrößen zu bringen. Das verwendete Sieb besaß eine Maschenweite von 0,25 mm. Wegen der leichten Reduzierbarkeit des Lithium-, Magnesium- und Calciumsalzes bei Berührung mit unedlen Metallen wurde das Siebgut auf einem Uhrglas aufgefangen.

V. Analyse der Verbindungen

1. Analysenmethoden

Zur Ermittlung der Zusammensetzung der Verbindungen wurde versucht, jeden einzelnen Bestandteil aus einer direkten Einwaage zu bestimmen. Bei der schwerlöslichen Calcium- und Bariumverbindung war dies jedoch nicht möglich. Hier mußte die Molybdänbestimmung im Filtrat der Erdalkalibestimmung vorgenommen werden.

a) Bestimmung des Wassergehaltes

Die Bestimmung des Wassergehaltes erfolgt durch Ermittlung des Gewichtsverlustes beim Erhitzen auf 470°C. Das Entweichen von MoO_3 durch Zersetzung der wasserfreien Ver-

bindungen ist bei dieser Temperatur und unter Atmosphärendruck noch nicht zu befürchten.

b) Bestimmung des Molybdängehaltes

Hierzu wurde die Methode nach G. Balanescu[14] durch Fällung als Molybdänoxinat angewendet.

c) Bestimmung des Lithiumgehaltes

Das Lithium wurde flammenfotometrisch mit dem Beckman Spektralfotometer DU unter Zusatz von 10 % CsCl-$Al(NO_3)_3$-Pufferlösung nach Schuhknecht und Schinkel zur lithiumenthaltenden Lösung bestimmt. Die so bereitete Lösung wurde zehnmal abgeflammt und aus den Messungen der Mittelwert gebildet. Zur Korrektur der Meßwerte wurde die von A. Nebelung[15] aufgestellte Eichkurve sowie die dort angegebenen apparativen Angaben verwendet.

d) Bestimmung des Kaliumgehaltes

Die Bestimmung des Kaliums wurde durch Fällen mit Natriumtetraphenylboranat[16] ausgeführt.

e) Bestimmung des Magnesiumgehaltes

Das Magnesium wurde chelatometrisch mit Titriplex III[17] unter Verwendung von Indikatorpuffertabletten Merck ausgeführt.

f) Bestimmung des Calciumgehaltes

Zur Bestimmung des Calciums wurde das Calciumsalz in der Kälte in 24 %-iger Salzsäure gelöst und zu dieser Lösung im Überschuß Oxalsäuredihydrat hinzugefügt. Der Überschuß an Oxalationen wurde so groß gewählt, daß, unter Berücksichtigung der Zweizähnigkeit der Oxalationen bei der Komplexbildung, die Betätigung der Koordinationszahl 6 durch

die MoO_2^{++} und damit die Bildung eines löslichen Komplexes gegeben war. Anschließend wurden durch Zugabe von NH_3 in der Hitze die Ca^{++} als Oxalat nach der üblichen Methode gefällt und dieses durch Glühen bei 500°C in $CaCO_3$ übergeführt. Im Filtrat der Calciumoxalatfällung wurde dann Molybdän wie bereits beschrieben bestimmt.

g) Bestimmung des Bariumgehaltes

Im Gegensatz zur Calciumverbindung ließ sich das Bariumsalz nur durch Kochen in 24 %-iger Salzsäure in Lösung bringen. Durch langsames Zugeben dieser Lösung zu etwa 200ml einer entsprechend verdünnten Schwefelsäure wurden dann die Ba^{++} als Sulfat gefällt und in üblicher Weise dieses bis zur Gewichtskonstanz geglüht. Im Filtrat der $BaSO_4$-Fällung wurde anschließend in der genannten Art die Fällung des Molybdäns vorgenommen.

2. Analysenergebnisse

Die prozentuale Zusammensetzung der hergestellten Verbindungen ergab sich, mit Ausnahme der Bestimmung des Lithiums, aus jeweils 5 Einzelbestimmungen der in den Substanzen enthaltenen Alkali- bzw. Erdalkaliionen, des Molybdän(VI)-oxids und des Wassers. Die Analysenwerte sowie die daraus gemittelten Werte einschließlich ihrer maximalen Abweichungen sind im Tabellenanhang aufgeführt.

Aus den Prozentgehalten der einzelnen oxidischen Bestandteile der jeweiligen Verbindung wurde das stöchiometrische Verhältnis dieser oxidischen Komponenten gebildet und daraus die Formeln der dargestellten Verbindungen aufgestellt, wobei der Anteil des Molybdän(VI)-oxids willkürlich als ganzzahlig angenommen wurde. Somit ergaben sich folgende Formeln für die Zusammensetzung der hergestellten Substanzen:

$0{,}9\ Li_2O . 3{,}0\ MoO_3 . 7{,}2\ H_2O$

$1{,}04 K_2O . 3{,}00 MoO_3 . 3{,}04 H_2O$

$0{,}99 CaO . 3{,}00 MoO_3 . 5{,}55 H_2O$

$1{,}12 BaO . 3{,}00 MoO_3 . 2{,}70 H_2O$

$1{,}05 MgO . 4{,}00 MoO_3 . 12{,}78 H_2O$

Da es auf rein analytischem Wege nicht möglich ist, Molekelgewichte zu bestimmen, können die Formeln auch ganzzahlige Vielfache der angegebenen sein.

Während das Kalium- und das Calciumsalz innerhalb der durch die Analytik gezogenen Grenzen ziemlich exakt der Zusammensetzung von Trimolybdathydraten entsprechen und im weiteren auch so formuliert werden sollen, ist dies bei den übrigen Verbindungen nicht der Fall. Die Abweichung beim Verhältnis $Li_2O:MoO_3$ liegt in der Bestimmungsmethode des Li begründet, denn der angegebene Fehler von 0,3 % absolut entspricht einem relativen Fehler von über 10 %. Somit ist auch das Lithiumsalz als exaktes Trimolybdathydrat zu formulieren.

Die Abweichungen bei der Bariumverbindung sind vermutlich auf Mitfällungen zurückzuführen, da der erhaltene Niederschlag, bedingt durch seine schnelle Bildung, nicht gut kristallisiert ist und vor allem nicht durch Umfällen von mitgerissenen Substanzen befreit werden konnte.

Eine Verbindung mit dem Verhältnis $MgO:MoO_3=1:3$ zu erhalten, war offenbar auf dem eingeschlagenen Wege nicht möglich. Es entstand vielmehr ein Magnesiumtetramolybdathydrat. Dieses war bis jetzt noch nicht in der Literatur beschrieben. Von G. Wempe[2)] angestellte Untersuchungen, durch Umsetzung von $MgCO_3$ mit überschüssigem MoO_3 in der Siedehitze zu einem Tetramolybdathydrat zu gelangen, sollen nur zu der Verbindung $MgMoO_4 . 7H_2O$ geführt haben. Innerhalb

der durch die Analytik gezogenen Grenzen ist die Magnesiumverbindung demnach als exaktes Tetramolybdathydrat zu formulieren.

VI. Untersuchungen an den Polymolybdathydraten

1. Untersuchungsmethoden

a) Thermischer Abbau

Der thermische Abbau wurde auf statischem Wege isobar durch Erhitzen an der Luft bis zur Gewichtskonstanz durchgeführt. Hierzu wurde für Temperaturen bis zu etwa 180°C eine bereits früher verwendete[3], von K. Lohoff[18] verbesserte Apparatur benutzt. In zwei Temperöfen aus thermisch und elektrisch gut isoliertem Aluminiumrundmaterial befinden sich in gleichen Abständen 23 zur Aufnahme der Proben oder von Temperaturfühlern dienende Bohrungen und an den Stirnseiten Vorrichtungen zur Energiezufuhr. Zur Regelung derselben dienen durch Pt-Widerstandsthermometer gesteuerte Elnikregler der Fa. W. H. Joens und Co., Düsseldorf, bzw. ein Ultrathermostat.

Die Temperaturregelung erfolgte für Temperofen II zwischen 19°C und 100°C, für Temperofen I zwischen 80°C und 250°C. Bei der Aufheiztemperatur von 250°C war der Temperaturabfall schwächer als zur Konstanthaltung der Temperatur von 80°C nötig war. Dadurch mußte nach Einstellung des Temperaturgleichgewichtes des Temperofens durch Einblasen von Kaltluft in die stirnseitige Öffnung auf 80°C gekühlt werden. Dies geschah mit Hilfe eines Föns, Modell Siemens Edir, an den ein in die Öffnung reichender Metallschlauch angeschlossen war.

Die Genauigkeit der Temperaturregelung beträgt $\pm 2^{\circ}$. Durch die Trägheit der Wärmeleitung werden jedoch die Regelschwan-

kungen gedämpft. Dadurch ist die Temperaturkonstanz in den Bohrungen besser als die Regelung angibt. Bei zu großem Temperaturgefälle im Temperofen ist es jedoch möglich, daß sich dieses bereits innerhalb der Bohrungen bemerkbar macht. Die zeitliche Temperaturkonstanz kann also von einer örtlichen Inkonstanz infolge der endlichen Ausdehnung der Bohrungen überlagert werden. Im Normalfall liegt jedoch diese örtliche Inkonstanz innerhalb der gedämpften Regelschwankungen.

Die Festlegung der Temperaturen in den einzelnen, zur Aufnahme der Proben dienenden Bohrungen wurde durch Pt-PtRh-Thermoelemente vorgenommen, die sich, mit den Lötstellen in einem mit Sand gefüllten Tiegel eintauchend, in den Bohrungen 1, 6, 11, 16, 20 und 23 eines jeden Temperofens befanden und auch während der Entwässerungsversuche dort verblieben. Die Temperaturen wurden mittels eines Polycomb (Elektronischer Kompensations-Zwölffach-Punktdrucker der Fa. Hartmann und Braun AG, Frankfurt/Main) registriert. Als Bezugstemperatur diente die Temperatur des schmelzenden Eises. Die Registrierung der Temperaturen wurde während sämtlicher Messungen zur Kontrolle aufrecht erhalten. Die in diesen 6 Bohrungen eines jeden Temperofens gemessenen Temperaturen wurden in Abhängigkeit von der Nummer der Bohrung aufgetragen und durch Verbinden der sechs Meßpunkte eine Kurve erhalten, aus der dann die Temperaturen der anderen Bohrungen graphisch ermittelt wurden.

Für Temperaturen ab 200°C mußte eine andere Anordnung zum Tempern der Proben gewählt werden, da der Temperaturabfall im Temperofen dann so steil verläuft, daß bereits innerhalb der Bohrungen ein merkliches Temperaturgefälle entsteht. Für solche Temperaturen wurde ein Pt-Widerstandsofen Ti 5 der Fa. Heraeus benutzt, dessen Temperatur durch einen Elnikregler mit Hilfe eines in den Ofen ragenden Pt-PtRh-Thermoelements geregelt wurde, und dessen jeweilige

Temperatur über ein zweites, dem Steuerthermoelement unmittelbar benachbartes Thermoelement gleicher Art mittels eines Voltmeters "Knick" unter Berücksichtigung der jeweiligen Raumtemperatur bestimmt werden konnte.

Für die Aufstellung der Abbaukurven mußten die Einwaagen so gewählt werden, daß auch nach der beim Tempern eingetretenen Gewichtsabnahme noch ausreichend Substanz für die sich anschließenden Untersuchungen der DTA, der Röntgendiffraktometeraufnahmen und der Infrarotspektren vorhanden war.

b) Differentialthermoanalyse (DTA)

Zur DTA wurde eine Apparatur der Fa. Hartmann und Braun, Frankfurt/Main, verwendet. Die Regelung der Aufheizgeschwindigkeit erfolgte mit einem Fallbügel-Zeitplan-Regler der gleichen Firma. Als Probenhalter wurden Pt-Hülsen benutzt. Zur Steuerung und Messung der Temperatur dienten Pt-PtRh-Thermoelemente.

c) Röntgendiffraktometeraufnahmen

Die Röntgenuntersuchungen wurden mit dem Röntgengerät "Mikro Müller 111" ausgeführt, das Anodenmaterial war Kupfer. Zur Absorption der neben der K_α-Strahlung auftretenden K_β-Strahlung wurde ein Nickelfilter benutzt. Die Impulse wurden mit einem Proportionalzählrohr aufgenommen und von einem elektronischen Kompensographen niedergeschreiben. Zur Aufnahme der Präparate dienten Präparatehalter aus Plexiglas. Die Röntgendiffraktogramme wurden als Strichdiagramme in Abhängigkeit vom Abbeugewinkel wiedergegeben. Die Höhe der Striche gibt die Intensität des jeweiligen Reflexes an.

d) Infrarotspektren

Die IR-Spektren wurden mit dem IR-Spektrographen Beckman IR 7 aufgenommen, der mit einem Prisma-Gitter-Doppelmono-

chromator ausgerüstet ist und als Strahlungsempfänger ein Vakuumthermoelement besitzt. Es registriert die Durchlässigkeit in Abhängigkeit von der Wellenzahl [cm^{-1}]. Der Untersuchungsbereich liegt zwischen 600cm^{-1} und 4000cm^{-1}. In diesem Bereich liegen die Valenz- und Deformationsgrundschwingungen des Wassers (3400 bzw. 1600cm^{-1}) und die Metall-Hydroxid-Deformationsgrundschwingungen (900-1100cm^{-1}). Die Mo-OH-Valenzgrundschwingungen liegen an der oberen Grenze des Wellenzahlenbereichs der Valenzgrundschwingungen des Wassers und besitzen daher nur sehr geringen Informationswert. Allerdings befinden sich die Metall-Sauerstoff-Deformationsgrundschwingungen ebenfalls im Wellenzahlenbereich von 900-1100cm^{-1} und erschweren dadurch außerordentlich die Aussage über das Vorliegen von kovalent an Metall gebundenen OH-Gruppen. Die Proben wurden als KBr-Preßlinge in den Strahlengang gebracht und die Spektrogramme im Doppelstrahlverfahren mit einer Geschwindigkeit von 20 bzw. 80 cm^{-1}/min aufgenommen. Vorversuche hatten gezeigt, daß eine zusätzliche Behandlung bis zu 40 min der von Hand gepulverten Substanzen in der Kugelmühle keinen Einfluß auf die Bandenschärfe hat. Suspensionen der Substanzen in Hostaflon zeigten gegenüber den Preßlingen eine geringere Bandenschärfe in den Vorversuchen. Für die Genauigkeit der Wellenzahlenangaben gelten die von H. Siebert[19] angegebenen Fehlergrenzen.

2. Untersuchungsergebnisse

A. $Li_2O.3MoO_3.7,2H_2O$

a) Thermischer Abbau

Die Abbildung 1 zeigt die aufgrund der Meßwerte des thermischen Abbaus von $Li_2O.3MoO_3.7,2H_2O$ (Tabelle 6) erhaltene Abbaukurve. Der Kurvenverlauf ist wenig ausgeprägt. Bei Temperaturen bis etwa 40°C verläuft die Gewichtsabnahme

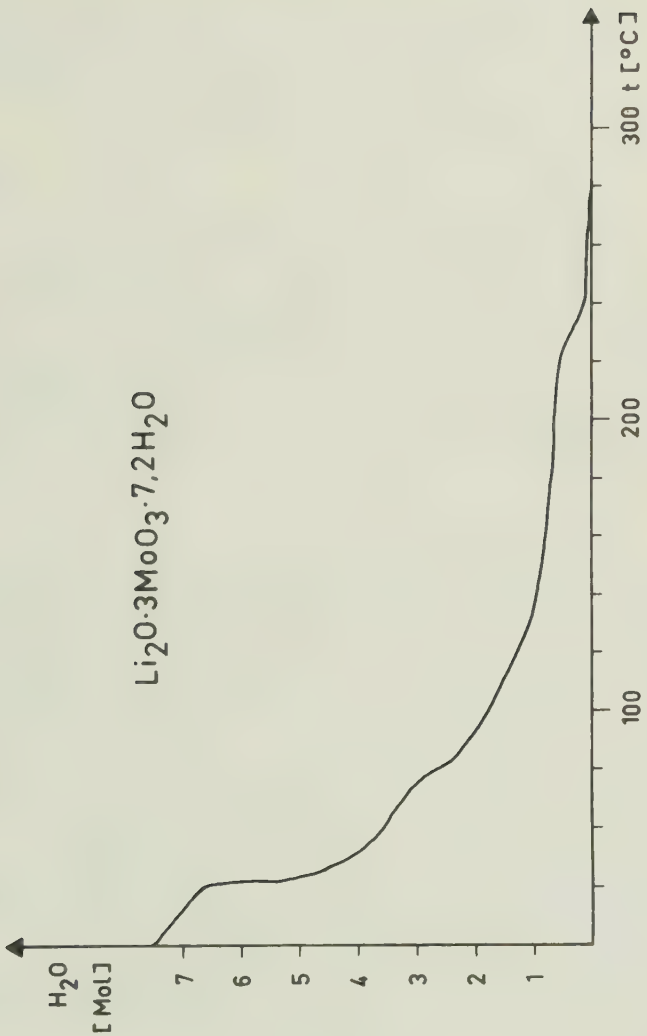

Abbildung 1

fast linear mit der Temperatur, während dann eine Stufe zu erkennen ist. Diese Stufe scheint bei 50°C, entsprechend 4 Mol H_2O, beendet zu sein. Von da ab verläuft die Kurve annähernd exponentiell bis etwa 220°C. Bis 240°C ist dann nochmals eine starkere Neigung erkennbar, während anschließend die Kurve flach ausläuft, da die letzten Wasserreste sich nur schwer entfernen lassen. Bei ungefähr 280°C ist der Abbau beendet.

Da unterhalb 26°C eine Gewichtszunahme auftrat, muß angenommen werden, daß das Vollhydrat+) des Lithiumtrimolybdats mehr als 7 Mole Wasser, sicherlich mindestens 7,5, vielleicht sogar 8, enthält. Neben diesem Vollhydrat läßt sich aus der Abbaukurve höchstens noch die Existenz eines Tetramolybdats ablesen. Die schwache Stufe bei 220°C könnte eventuell noch als Übergang eines Hemihydrats in das wasserfreie Salz angesehen werden.

b) DTA

Die Abbildung 2 zeigt die zum thermischen Abbau des Lithiumtrimolybdathydrats gehörende DTA. Die DTA des Vollhydrats zeigt 4 endotherme Reaktionen an. Das erste Minimum ist am schwächsten und entzieht sich auch der Deutung. Das zweite Minimum entspricht offenbar der Entwässerung des Vollhydrats zum Tetrahydrat, denn bei einem Gehalt von 4,3 Mol H_2O ist es nur noch als schwache Ausbuchtung der DTA-Kurve zu erkennen. Das dritte ist von allen Minima des Lithiumtrimolybdatvollhydrats weitaus am stärksten. Es entspricht augenscheinlich dem Abbau des Tetrahydrats. Bei einem Wassergehalt von 1,8 Mol ist es noch deutlich wahrnehm-

---

+) Als Vollhydrat wird stets das bei Raumtemperatur bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Ausgangsprodukt bezeichnet

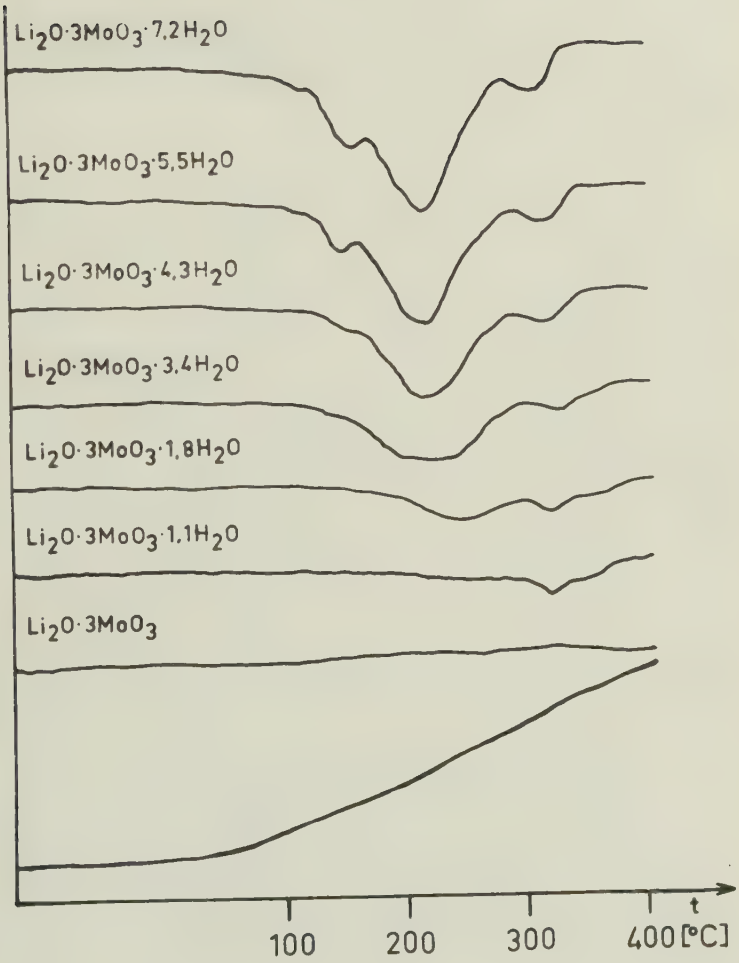
$Li_2O \cdot 3MoO_3 \cdot 7{,}2H_2O$
$Li_2O \cdot 3MoO_3 \cdot 5{,}5H_2O$
$Li_2O \cdot 3MoO_3 \cdot 4{,}3H_2O$
$Li_2O \cdot 3MoO_3 \cdot 3{,}4H_2O$
$Li_2O \cdot 3MoO_3 \cdot 1{,}8H_2O$
$Li_2O \cdot 3MoO_3 \cdot 1{,}1H_2O$
$Li_2O \cdot 3MoO_3$
t
100
200
300
400 [°C]

Abbildung 2

bar, bei einem Wassergehalt von 1,1 Mol jedoch schon nicht mehr vorhanden. Mit dem Abbau des letzten Mols H_2O verschwindet auch das vierte und letzte Minimum. Dieses ist also wahrscheinlicher einem Mono- als einem Hemihydrat zuzuordnen. Die wasserfreie Verbindung zeigt keine weiteren thermischen Effekte.

c) Röntgenuntersuchungen

Die Röntgendiffraktogramme der Abbildung 3 bestätigen im wesentlichen die Aussagen der DTA und des thermischen Abbaus. Die Intensitäten des 7,4-Hydrats sind etwas stärker als die des 7,2-Hydrats, wodurch die Ansicht bestärkt wird, daß im 7,2-Hydrat noch nicht die höchste Hydratstufe der Verbindung vorliegt. Es ist anzunehmen, daß bei Temperaturen unter 20°C ein 7,5- oder sogar 8-Hydrat existiert. Bei einem Wassergehalt von 5,5 Mol sind die Interferenzen des Vollhydrats bereits wesentlich schwächer geworden, dafür tritt jedoch eine neue Linie auf, die bisher nur andeutungsweise vorhanden war. Diese Linie wird immer stärker, während die vorher stärkste Linie bei einem Gehalt von 3,9 Mol H_2O verschwunden ist. Unterhalb eines Gehaltes von 4 Mol Wasser sind die Linien des Vollhydrats nicht mehr vorhanden. Offensichtlich sind also die neu auftretenden Interferenzen einem Tetrahydrat zuzuschreiben. Die Linien dieses Tetrahydrats sind an der Basis sehr breit und ihre Intensitäten sind gegenüber dem Vollhydrat wesentlich schwächer. Unterhalb eines Gehaltes von 4 Mol H_2O nimmt ihre Intensität bereits wieder ab. Bei einem Gehalt von 1,1 Mol H_2O sind die Interferenzen des Tetrahydrats schon nicht mehr zu erkennen, aber Interferenzen einer anderen Struktur sind auch nicht nachweisbar. Auch bei noch geringerem Wassergehalt, wie aus einer Röntgenaufnahme einer Probe mit 0,6 Mol H_2O ersichtlich, verhält sich die Substanz röntgenamorph. Erst die wasserfreie Verbindung $Li_2O.3MoO_3$ zeigt wieder deutliche Interferenzen. Obgleich auf den DTA-Kurven ein Monohydrat nachweisbar ist,

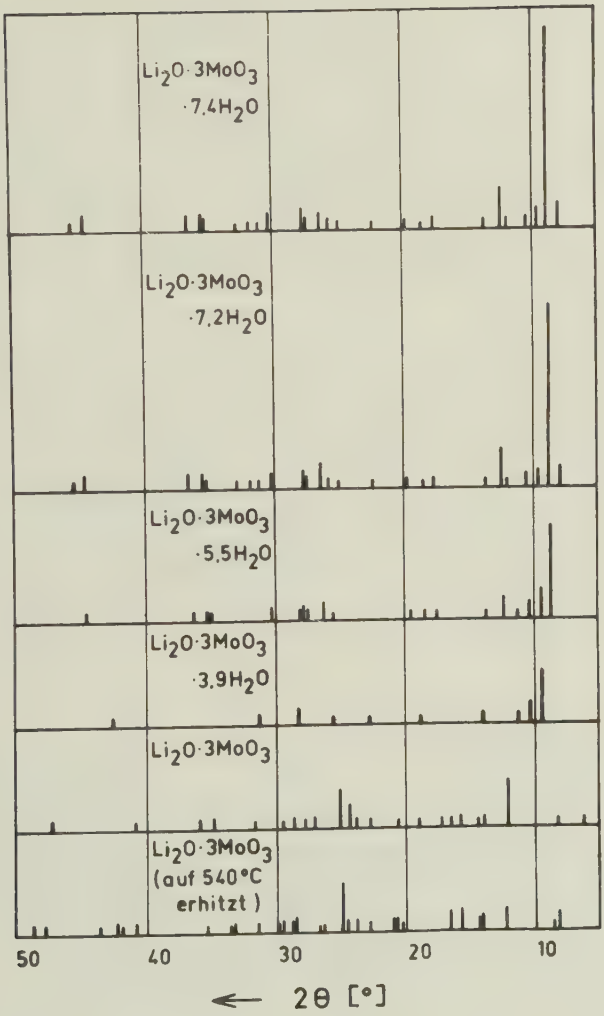
$Li_2O \cdot 3MoO_3 \cdot 7.4H_2O$
$Li_2O \cdot 3MoO_3 \cdot 7.2H_2O$
$Li_2O \cdot 3MoO_3 \cdot 5.5H_2O$
$Li_2O \cdot 3MoO_3 \cdot 3.9H_2O$
$Li_2O \cdot 3MoO_3$
$Li_2O \cdot 3MoO_3$ (auf 540°C erhitzt)
50
40
30
20
10
← 2θ [°]

Abbildung 3

läßt sich jedoch eine besondere Kristallstruktur für dieses nicht erkennen. Es ist aber nicht anzunehmen, daß ein röntgenamorphes Monohydrat existiert, vielmehr ist es wahrscheinlich, daß der Umbau des Kristallgitters, das bereits eine Umwandlung durchgemacht hat, so langsam verläuft, daß die Struktur noch nicht zu erkennen ist. Die schlecht ausgeprägten Interferenzen des Tetrahydrats sind vermutlich ähnlich zu erklären, nur hat sich beim Monohydrat, da es durch einen zweiten Gitterumbau entsteht, der Effekt noch wesentlich verstärkt.

Auf 540°C erhitztes wasserfreies Lithiumtrimolybdat zeigt eigenartigerweise ein anderes Röntgendiffraktogramm als das nur auf 300°C erhitzte, obwohl die DTA keine weiteren Umwandlungen erkennen läßt. Es ist jedoch möglich, daß die Bildung dieser neuen Phase nur wenige Grad unterhalb des bei 549°C[10] liegenden Schmelzpunktes erfolgt und der dabei auftretende Enthalpieeffekt von dem durch das Fritten bzw. Sintern verursachten Energieverbrauch überlagert wird. Bei beiden festen Phasen sind die Intensitäten der Interferenzen nur schwach.

d) IR-Spektren (Abbildung 4)

Das Vollhydrat des Lithiumtrimolybdats besitzt in seinem IR-Spektrum Banden bei 3425 und 1631 cm^{-1}, wovon erstere offensichtlich durch die Anregung der Valenz-, die zweite durch die Anregung der Deformationsgrundschwingungen der H_2O-Molekeln hervorgerufen werden. Weitere ausgeprägte Absorptionen treten bei 938, 892, 658 und 621 cm^{-1} auf. Die beiden letzten entsprechen sicherlich Anregungen von Molybdän-Sauerstoff-Schwingungen. Interessanter sind die zwei anderen Banden, die im Bereich der Metall-Hydroxid-Schwingungen liegen. Sämtliche Absorptionsbanden sind noch bis zu einem Wassergehalt von 1,8 Mol deutlich sichtbar vorhanden. Erst bei einem Gehalt von 0,6 Mol H_2O lassen sich eindeutige Veränderungen nachweisen. Anstelle der beiden bei

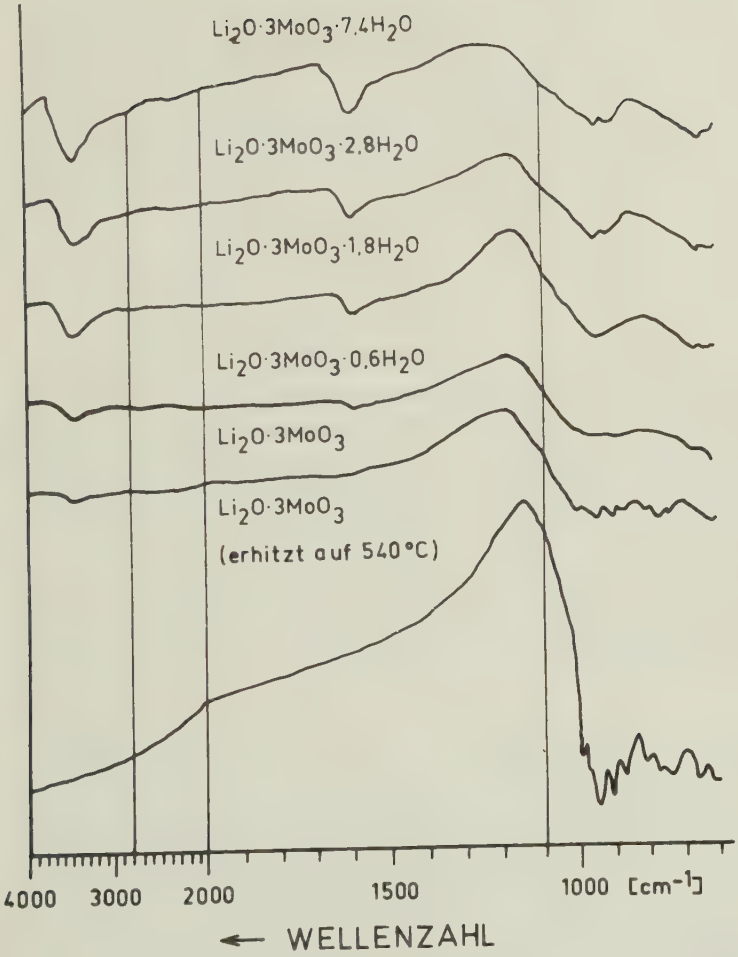
$Li_2O \cdot 3MoO_3 \cdot 7,4H_2O$
$Li_2O \cdot 3MoO_3 \cdot 2,8H_2O$
$Li_2O \cdot 3MoO_3 \cdot 1,8H_2O$
$Li_2O \cdot 3MoO_3 \cdot 0,6H_2O$
$Li_2O \cdot 3MoO_3$
$Li_2O \cdot 3MoO_3$
(erhitzt auf 540°C)
4000
3000
2000
1500
1000 [cm⁻¹]
← WELLENZAHL

Abbildung 4

938 und 892 cm^{-1} liegenden Absorptionen ist jetzt eine einzige bei 915 cm^{-1} getreten, die aber wenig ausgeprägt ist. Die anderen Banden sind praktisch unverändert. Die wasserfreie Verbindung zeigt wesentliche Veränderungen der Banden. Die durch die Schwingungen der H_2O-Molekeln hervorgerufenen Banden sind nur noch andeutungsweise vorhanden. Der geringe Wassergehalt von 0,06 % reicht offenbar aus, um diese Andeutungen hervorzurufen. Im Bereich der Wellenzahlen unter 1100 cm^{-1} treten die ursprünglich vorhandenen Banden wieder klar hervor. Die Bande bei 915 cm^{-1} ist wieder in die ursprünglichen beiden Banden aufgespalten. Die vorübergehende Verschmelzung der beiden Banden ist vermutlich auf die durch den zweimaligen Gitterumbau bedingte gestörte Orientierung der Gitterbausteine zurückzuführen. Denn unter den im Bereich der Molybdän-Sauerstoff- und Molybdän-Hydroxid-Schwingungen liegenden, ohnehin nicht sehr ausgeprägten Banden sind die des 0,6-Hydrats die am uncharakteristischsten. Zusätzlich zu den genannten Absorptionen treten noch solche bei 992, 869, 801, 768 und 725 cm^{-1} auf. Das auf 540°C erhitzte $Li_2O.3MoO_3$ zeigt eine deutliche Zunahme der Absorption. Außerdem sind die Banden schärfer, aber kaum verändert. Lediglich an Stelle der Bande bei 869 cm^{-1} ist eine bei 815 cm^{-1} getreten. Dies kann aber auf die Unschärfe der Banden des nur bis zur Abgabe des letzten Wassers erhitzten $Li_2O.3MoO_3$ zurückzuführen sein. Das Auftreten einer neuen Phase läßt sich im Spektrum nicht nachweisen. Würde es sich bei den oberhalb 900 cm^{-1} auftretenden Absorptionen um Anregungen von Metall-Hydroxid-Schwingungen handeln, dürften diese Banden im Spektrum der wasserfreien Verbindung nicht mehr auftreten. Diese im Bereich von 600 bis etwa 1000 cm^{-1} liegenden Banden müssen also alle durch Anregung von Molybdän-Sauerstoff-Schwingungen verursacht worden sein. Allerdings ist damit noch nicht bewiesen, daß in den Hydraten des Lithiumtrimolybdats keine kovalent an Mo gebundenen OH-Gruppen vorliegen können, da es durchaus möglich ist, daß die in Frage kommenden Schwingungen IR-inaktiv sind.

Die Änderung der Gitterstruktur durch Bildung des Tetrahydrats macht sich im Spektrum nicht bemerkbar. Lediglich die unstrukturierte Phase bei Wassergehalten unter 1 Mol hat einen gewissen Einfluß auf die Anregung der Molybdän-Sauerstoff-Schwingungen. Möglicherweise ist die sehr große Korngröße der Ausgangssubstanz von 250 µ die Ursache für das Fehlen des Gittereinflusses auf die Molybdän-Sauerstoff-Schwingungen.

B. $K_2O.3MoO_3.3H_2O$

a) Thermischer Abbau

In der Abbildung 5 ist die aufgrund der in der Tabelle 7 enthaltenen Meßwerte ermittelte Abbaukurve dargestellt. Die Entwässerungskurve des Kaliumtrimolybdattrihydrats verläuft wesentlich einfacher und charakteristischer als die der entsprechenden Lithiumverbindung. Der Abbau beginnt bei etwa 47°C und verläuft zunächst ziemlich steil. Bei etwa 64°C enthält die Substanz nur noch etwa 0,5 Mol H_2O. Von dieser Temperatur ab verläuft die Kurve recht flach, so daß erst bei ungefähr 162°C die Substanz praktisch wasserfrei ist.

b) DTA

Auch die DTA-Kurve ist, wie aus Abbildung 6 ersichtlich, sehr einfach. Sie zeigt nur einen einzigen thermischen Effekt, der mit abnehmendem Wassergehalt immer kleiner wird. Dieser endotherme Effekt läßt sich eindeutig durch die in einem Schritt erfolgende Abgabe des gesamten Wassers erklären. Bereits bei einem Gehalt von 0,23 Mol H_2O ist das Minimum praktisch verschwunden. Die DTA-Kurve der wasserfreien Verbindung weist keine weiteren thermischen Effekte auf.

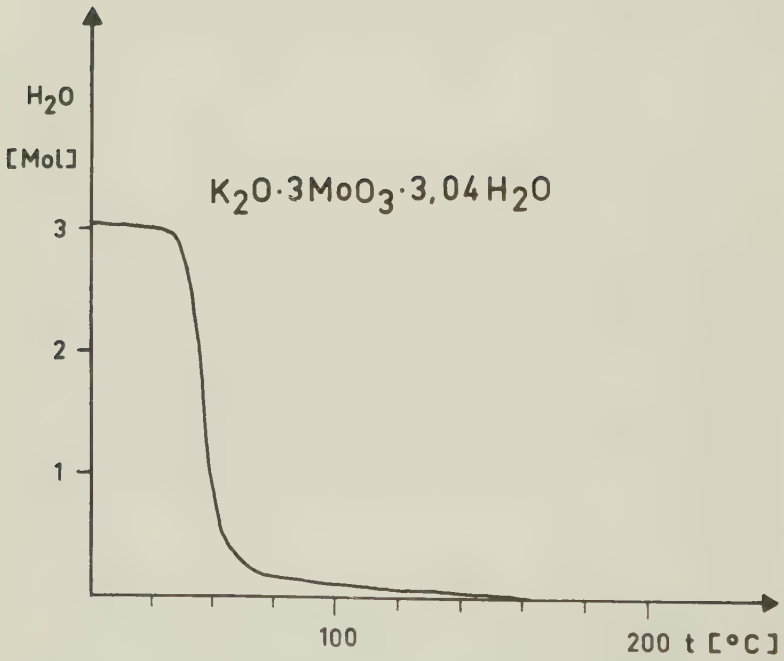

Abbildung 5

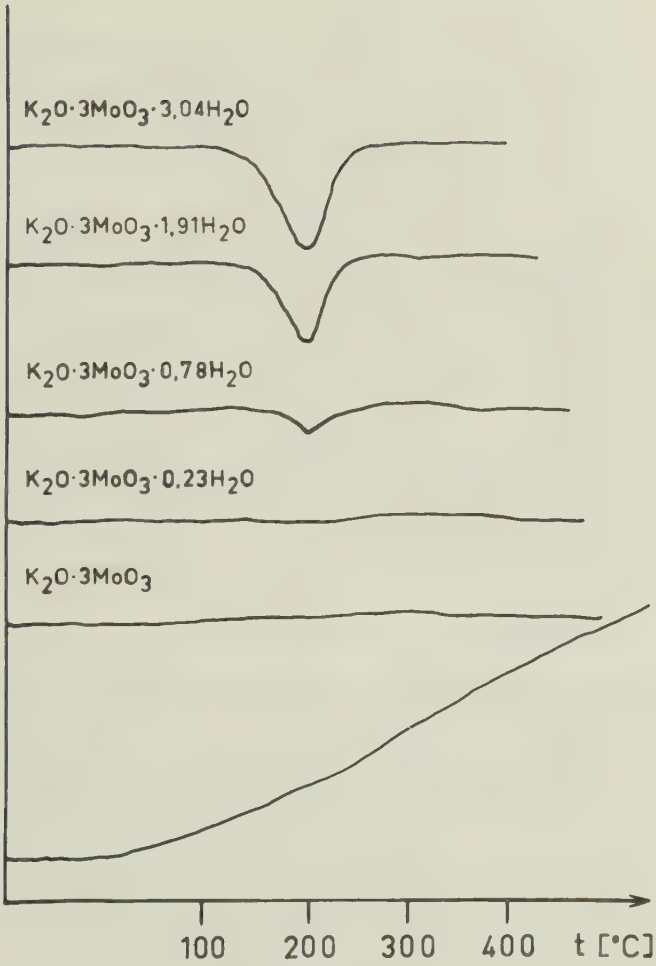
$K_2O \cdot 3MoO_3 \cdot 3,04H_2O$
$K_2O \cdot 3MoO_3 \cdot 1,91H_2O$
$K_2O \cdot 3MoO_3 \cdot 0,78H_2O$
$K_2O \cdot 3MoO_3 \cdot 0,23H_2O$
$K_2O \cdot 3MoO_3$
100
200
300
400
t [°C]

Abbildung 6

c) Röntgenuntersuchungen

In der Abbildung 7 sind die bei verschiedenen Entwässerungsgraden angefertigten Röntgendiffraktogramme enthalten. Die Interferenzen sind scharf, was darauf hinweist, daß das Kaliumsalz im Gegensatz zum entsprechenden Lithiumsalz besser kristallisiert ist. Bei einem Wassergehalt von 1,91 Mol treten neben den Linien des Trihydrats, die hier schon an Intensität verloren haben, neue Reflexe auf. Diese nehmen bis zur Bildung der wasserfreien Verbindung mehr und mehr an Intensität zu, während die Interferenzen des Trihydrats dort völlig verschwunden sind. Die Bildung des Gitters der wasserfreien Verbindung ist also bereits von einem Gehalt von etwa 2 Mol ab deutlich zu verfolgen, während daneben die Interferenzen des Trihydrats noch bis zu einem Wassergehalt von 0,23 Mol nachweisbar bleiben. Beim Erhitzen des $K_2O.3MoO_3$ auf 400°C tritt offenbar eine Umwandlung ein, da das Diffraktogramm gegenüber der nur auf 201°C erhitzten Substanz ein anderes Aussehen hat.

d) IR-Spektren

Das IR-Spektrum des Kaliumtrimolybdattrihydrats ist, wie aus Abbildung 8 ersichtlich, erheblich schärfer als das der entsprechenden Lithiumverbindung, da anscheinend die Korngröße der Teilchen infolge des raschen Auskristallisierens kleiner als bei jener ist. Die Valenzschwingungsbande des Wassers ist hier aufgespalten. Neben der bei 3400 cm^{-1} liegenden Bande treten noch zusätzliche bei 3561 und 3291 cm^{-1} auf. Außer der Deformationsgrundschwingungsbande des Wassers bei 1650 cm^{-1} treten noch schwächere Absorptionen bei 2192 und 1469 cm^{-1} in Erscheinung. Ferner existieren noch im Bereich der Molybdän-Sauerstoff- bzw. Molybdän-Hydroxid-Schwingungen Banden bei 922, 900, 786, 655 und 612 cm^{-1}. Bei einem Wassergehalt von 0,75 Mol sind die durch die An-

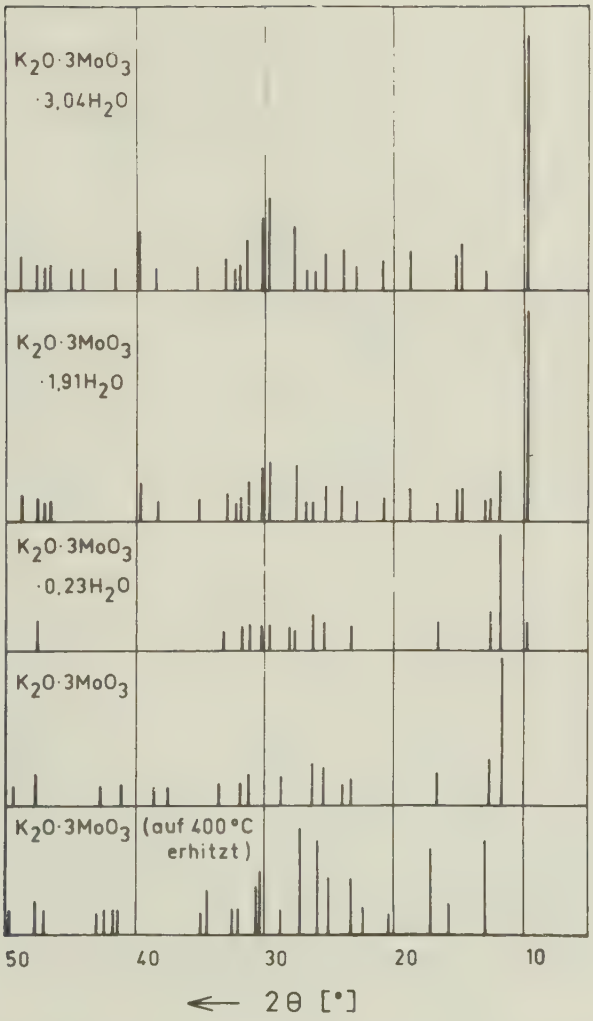
$K_2O \cdot 3MoO_3 \cdot 3,04H_2O$
$K_2O \cdot 3MoO_3 \cdot 1,91H_2O$
$K_2O \cdot 3MoO_3 \cdot 0,23H_2O$
$K_2O \cdot 3MoO_3$
$K_2O \cdot 3MoO_3$ (auf 400 °C erhitzt)
50
40
30
20
10
← 2θ [°]

Abbildung 7

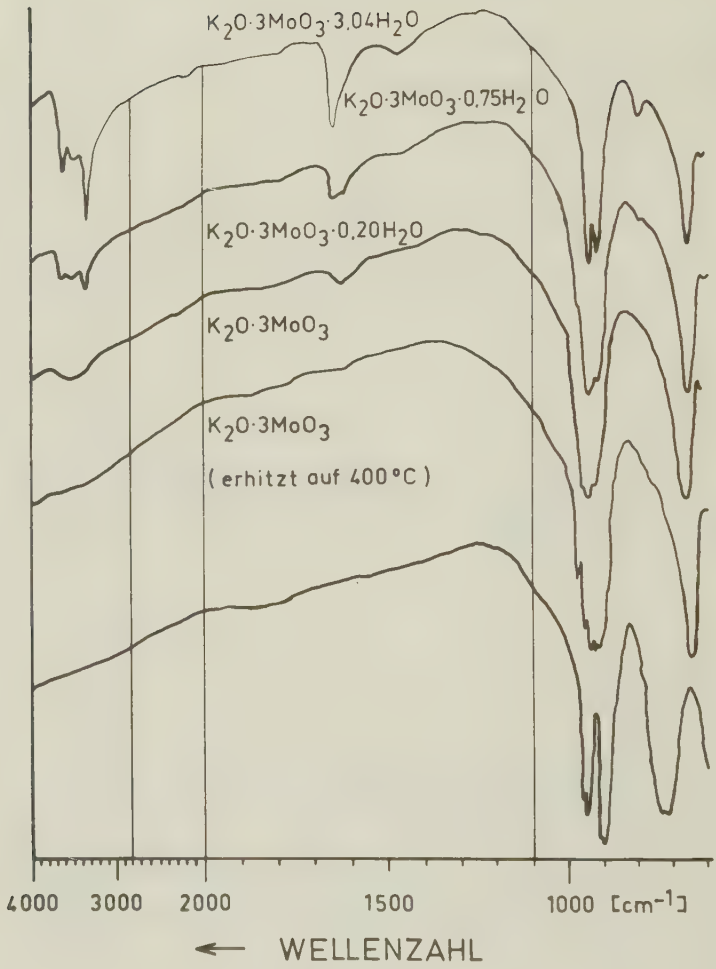
$K_2O \cdot 3MoO_3 \cdot 3{,}04H_2O$
$K_2O \cdot 3MoO_3 \cdot 0{,}75H_2O$
$K_2O \cdot 3MoO_3 \cdot 0{,}20H_2O$
$K_2O \cdot 3MoO_3$
$K_2O \cdot 3MoO_3$
(erhitzt auf 400 °C)
4000
3000
2000
1500
1000 [cm^{-1}]
WELLENZAHL

Abbildung 8

regung der Schwingungen der Wassermoleküle auftretenden Banden erheblich schwächer geworden. Die bei 2192 cm^{-1} liegende Bande ist völlig verschwunden. Bei den unter 1000 cm^{-1} auftretenden Banden sind nur geringfügige Verschiebungen ihrer Bandenlage eingetreten. Bei einem Gehalt von 0,20 Mol H_2O liegt im Bereich der Valenzgrundschwingungen des Wassers nur noch eine Bande bei 3400 cm^{-1} vor, während die Deformationsgrundschwingungsbande nur etwas nach kleineren Wellenzahlen verschoben ist. Die Absorptionen bei 1469 und 786 cm^{-1} sind verschwunden, alle anderen dagegen praktisch unverändert. Im wasserfreien Salz treten neben der noch stärker gewordenen Absorption bei 653 cm^{-1} und den beiden Banden bei 919 und 908 cm^{-1}, wobei letztere offensichtlich die Bände von 900 cm^{-1} des Trihydrats überdeckt, noch solche bei 964, 945 und 931 cm^{-1} in Erscheinung. Diese neu auftretenden Absorptionen sind augenscheinlich durch die Änderung der Gitterstruktur bei der Bildung des $K_2O.3MoO_3$ bedingt.

Auch bei der Kaliumverbindung können die im Wellenzahlenbereich über 900 cm^{-1} auftretenden Banden nicht durch Anregung von Mo-OH-Schwingungen hervorgerufen worden sein, da die beiden Banden bei 922 und 900 cm^{-1} auch im wasserfreien Salz erscheinen. Sie werden vermutlich auch durch Molybdän-Sauerstoff-Schwingungen hervorgerufen. Da praktisch das gesamte Wasser der Verbindung in einem Schritt und dazu noch bei relativ niedrigen Temperaturen abgegeben wird, wäre es ohnehin unwahrscheinlich, daß sie kovalent an Molybdän gebundene OH-Gruppen enthält. IR-inaktive Anregungszustände können daher von vornherein ausgeschlossen werden.

Die beim Erhitzen auf 400°C auftretende wasserfreie Phase gibt sich auch im IR-Spektrum zu erkennen. Sie besitzt Banden bei 953, 944, 896, 730 und 714 cm^{-1} sowie eine wenig charakteristische bei 1850 cm^{-1}. Die Banden bei 944 und 896 cm^{-1}, letztere allerdings nur als Schulter, sind

bereits im Spektrum der bei tieferen Temperaturen auftretenden Phase des $K_2O.3MoO_3$ vorhanden.

C. $CaO.3MoO_3.5,5H_2O$

a) Thermischer Abbau

Die Entwässerungskurve dieser Verbindung zeigt, wie aus der aufgrund Tabelle 8 erhaltenen Abbildung 9 ersichtlich, eine deutliche Stufe bei der Abgabe der ersten 2,5 Mol Wasser. Der Abbau beginnt bei etwa 28°C und schon bei 40°C ist die Stufe des Trihydrats erreicht. Dieses ist dann bis etwa 125°C beständig. Danach beginnt der Abbau des Calciumtrimolybdattrihydrats, der sich bis etwa 310°C erstreckt, wobei allerdings von etwa 155°C ab der Neigungswinkel der Entwässerungskurve wesentlich flacher verläuft als vorher. Bei der zuletzt genannten Temperatur besitzt die Substanz noch ungefähr 1 Mol H_2O.

b) DTA

Die DTA-Kurve des $CaO.3MoO_3.5,5H_2O$ in Abbildung 10 zeigt drei endotherme Effekte. Dem dritten, ohnehin weniger deutlich erkennbaren Minimum überlagert sich ein Maximum. Der erste endotherme Effekt entspricht dem Abbau des Vollhydrats zum Trihydrat, denn bei einem Wassergehalt von 3,07 Mol ist das Minimum bereits verschwunden. Das zweite Minimum entspricht der zum Abbau des Trihydrats notwendigen Energieaufnahme. Bei einem Wassergehalt von 1,73 Mol ist eine deutliche Verkleinerung desselben bereits zu beobachten. Bei einem Gehalt von 0,43 Mol H_2O ist es jedoch bereits völlig verschwunden, aber auch das dritte Minimum, aus dem sich das Maximum entwickelt, ist kleiner geworden. Dieses dritte Minimum wird offensichtlich durch die Ent-

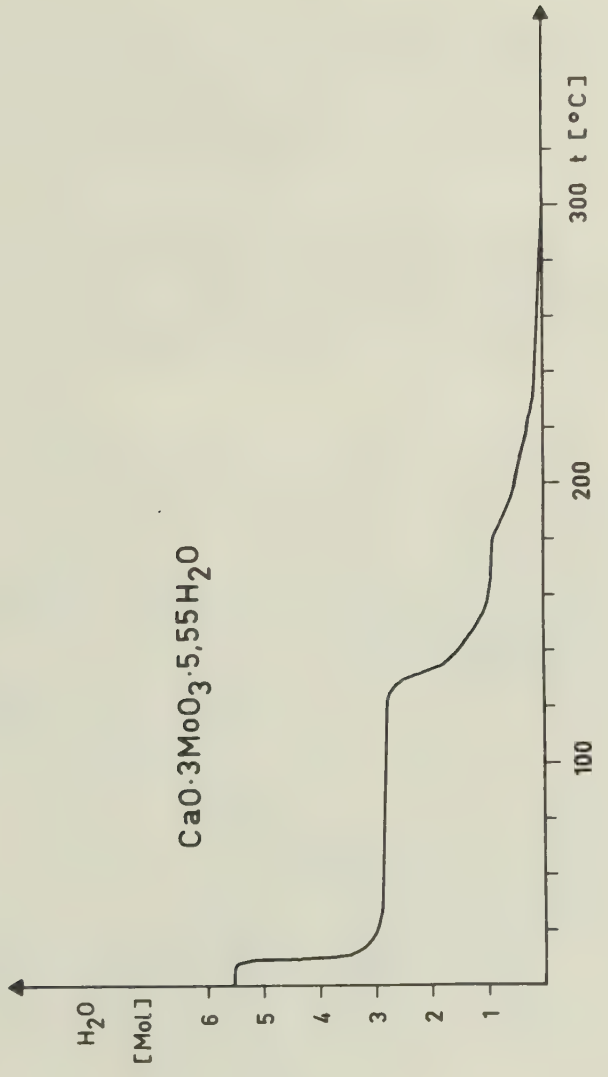

Abbildung 9

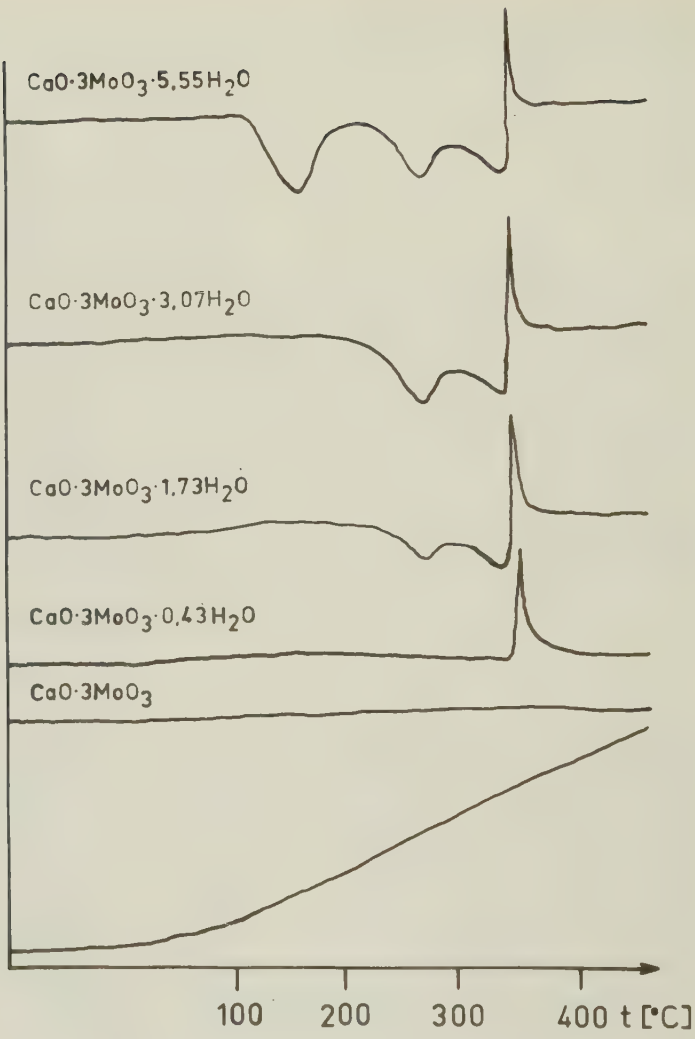

Abbildung 10

fernung des letzten Mols Wasser aus dem Gitter hervorgerufen. Demnach existiert neben dem Trihydrat als weitere Hydratstufe das Monohydrat. Der Entwässerung des Trihydrats ist das zweite Minimum, der Abgabe des letzten Mols Wasser das dritte zuzuordnen. Dies entspricht auch der Entwässerungskurve, da dann die Änderung des Neigungswinkels bei einem Wassergehalt von etwa einem Mol einsetzt.

Die Bildung des wasserfreien Salzes $CaO.3MoO_3$ ist anscheinend mit einem Energiegewinn verbunden, da der exotherme Effekt unmittelbar nach Entfernung der letzten Wasserreste oder schon sogar etwas früher einsetzt. Die DTA-Kurve des wasserfreien Salzes weist dann keine weiteren thermischen Effekte auf.

c) Röntgenuntersuchungen

Die Diffraktogramme gehen, wie aus Abbildung 11 ersichtlich, mit den thermischen Untersuchungen konform. Dem Vollhydrat und dem Trihydrat kommen eigene Kristallstrukturen zu. Es scheint allerdings so, als ob im Diffraktogramm des Vollhydrats bereits manche Interferenzen des Trihydrats angedeutet sind. Dagegen sind die Interferenzen des Vollhydrats im Diffraktogramm des Trihydrats nicht mehr nachzuweisen. Beim Entwässern des Trihydrats erscheinen neue Reflexe, die bei einem Wassergehalt von 1,73 Mol bereits sehr klar zu erkennen sind, deren Intensität aber noch bis zu einem Gehalt von 1,04 Mol H_2O zunimmt, um anschließend wieder schwächer zu werden, wie das Diffraktogramm der Substanz mit 0,43 Mol H_2O zeigt. Dagegen nimmt die Intensität der Interferenzen des Trihydrats immer weiter ab. Bei einem Gehalt von 1,04 Mol H_2O sind sie nicht mehr nachweisbar. Die neuen Interferenzen sind also eindeutig einem Monohydrat zuzuordnen, dessen Existenz bereits aus dem Auftreten des dritten Minimums in der DTA-Kurve vermutet wurde.

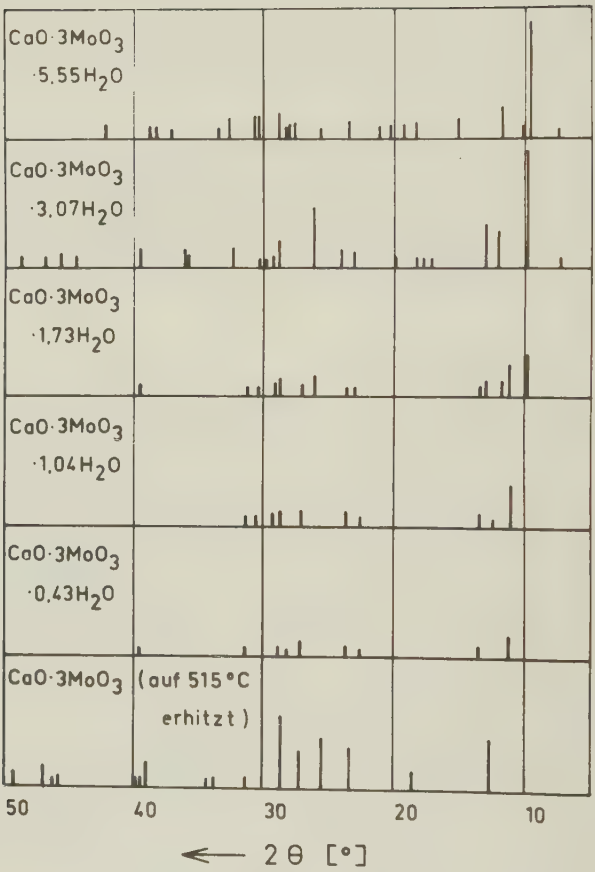

Abbildung 11

Außer den Reflexen des Monohydrats sind jedoch bei einem Wassergehalt von 0,43 Mol keine anderen Reflexe zu erkennen. Offenbar bildet sich das Gitter der wasserfreien Verbindung $CaO \cdot 3MoO_3$, dessen Interferenzen bei allmählicher Bildung aus dem Monohydrat schon bei einem Wassergehalt von 0,43 Mol auftreten müßten, erst schlagartig nach Entfernung der letzten Wasserreste oder bei nur sehr geringem Wassergehalt, wie es das spitze Maximum in der DTA-Kurve vermuten läßt. Erst wenn die Substanz praktisch wasserfrei ist, lassen sich die Reflexe der wasserfreien Phase erkennen, die Reflexe des Monohydrats sind dann nicht mehr vorhanden.

d) IR-Spektren

Wie aus Abbildung 12 ersichtlich, treten beim Vollhydrat des Calciumtrimolybdats ebenfalls die Absorptionsbanden der Valenz- und Deformationsgrundschwingungen des Wassers bei 3400 und 1636 cm^{-1} auf. Beide Banden sind breit und von geringer Intensität. Die Bande der Deformationsschwingung weist bei 1676 cm^{-1} eine Nebenbande auf. Ferner treten noch Absorptionen bei 936 und 660 cm^{-1} auf, die aber ebenfalls breit und wenig ausgeprägt sind. Durch die Entwässerung zum Trihydrat werden die Banden schärfer, besonders die im Wellenzahlenbereich unter 1000 cm^{-1} liegenden. Außerdem erscheinen noch zusätzliche Banden bei 957, 901 und 870 cm^{-1}, die aber anscheinend bereits im Vollhydrat angedeutet sind, jedoch infolge zu großer Korngröße und des damit verbundenen schlechten Auflösungsvermögens nicht deutlich hervortreten. Wahrscheinlich zerfallen beim Entwässern gröbere Partikel und ermöglichen dadurch eine bessere Auflösung der Banden. Ferner tritt noch eine Bande bei 621 cm^{-1} neu auf. Die Valenzschwingungsbande des Wassers ist aufgespalten, und zwar treten neben der Bande bei 3400 noch zusätzliche bei 3478, 3338 und 3220 cm^{-1} auf. Bei der Deformationsschwingung des Wassers tritt die Nebenbande stärker hervor. Beim weiteren Entwässern bis zu einem Gehalt von 1,73 Mol H_2O nimmt die

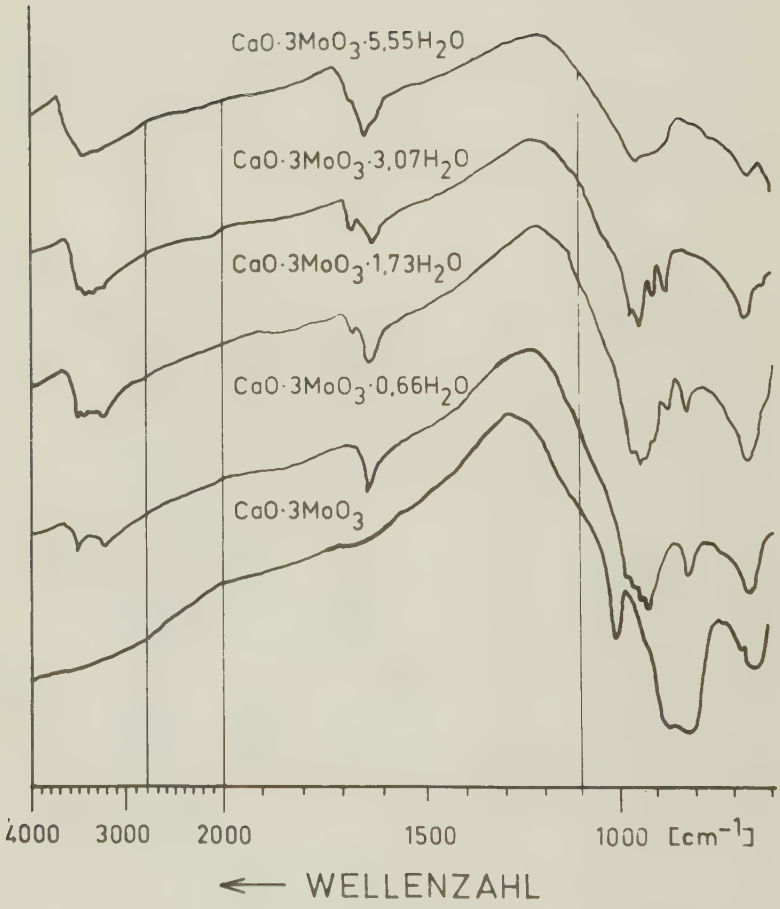

Abbildung 12

Intensität der Banden bei 901 und 870 cm^{-1} wieder ab, dafür die bei 660 cm^{-1} zu. Daneben tritt bei 820 cm^{-1} eine neue Bande auf. Die Nebenbande der Deformationsschwingung des Wassers hat wieder an Intensität abgenommen, bei der Valenzschwingung des Wassers treten nur noch zwei Nebenbanden bei 3490 und 3208 cm^{-1} auf. Bei einem Wassergehalt von 0,66 Mol treten bei der Valenzschwingung des Wassers nur noch diese beiden Banden auf, die Bande bei 3400 cm^{-1} ist verschwunden. Die beiden Banden der Deformationsschwingung dagegen sind zu einer Bande bei 1634 cm^{-1} verschmolzen. Die Banden bei 936 und 870 cm^{-1} sind nicht mehr vorhanden, dafür erscheint jedoch eine neue bei 916 cm^{-1}, die praktisch die bei 936 cm^{-1} liegende Bande mit einschließt. Das wasserfreie Salz besitzt eine Doppelbande bei 864 und 811 cm^{-1} sowie eine Bande bei 991 cm^{-1}. Die bei 660 cm^{-1} liegende Bande ist etwas nach kleineren Wellenzahlen verschoben.

Im Bereich der Molybdän-Hydroxid-Schwingungen tritt beim Vollhydrat nur eine Bande bei 936 cm^{-1} in Erscheinung. Sie tritt auch im Trihydrat auf, ist auch bei einem Wassergehalt von 1,73 Mol vorhanden, und erscheint auch noch bei einem Gehalt von 0,66 Mol H_2O, wenn auch nur noch als Stufe angedeutet. Im wasserfreien Salz jedoch ist sie nicht mehr nachweisbar. Es wäre in diesem Falle immerhin möglich, daß tatsächlich eine Metall-Hydroxid-Schwingung auftritt, da sich diese Bande bis zu einem Wassergehalt von 0,66 Mol, wenn auch nur als Schulter, nachweisen läßt, also erst mit dem Abbau des Monohydrats verschwindet. Andererseits ist es aber auch durchaus möglich, daß bei der Bildung des $CaO.3MoO_3$ eine derart tiefgehende Gitterumwandlung eintritt, daß praktisch die Molybdän-Sauerstoff-Schwingungen um rund 100 cm^{-1} nach kleineren Wellenzahlen verschoben sind.

Das Vollhydrat und das Trihydrat zeigen unterschiedliche Spektren, wobei allerdings unklar bleibt, ob die im Trihydrat erscheinenden Banden nur wegen der zu großen Korngröße

der Teilchen noch nicht bereits beim Vollhydrat auftreten. Dagegen sind das Monohydrat und das wasserfreie Salz klar durch ihre Spektren von den beiden höher hydratisierten Verbindungen zu unterscheiden.

D. $1{,}12BaO.3{,}00MoO_3.2{,}70H_2O$

a) Thermischer Abbau

Die Abbaukurve der Verbindung verläuft völlig uncharakteristisch, der Abbau erstreckt sich mehr oder weniger kontinuierlich bis etwa 330°C. Selbst vermuten läßt sich eine Stufe kaum, wie aus der an Hand von Tabelle 9 erhaltenen Abbildung 13 ersichtlich ist.

b) DTA

Die DTA-Kurve des Vollhydrats zeigt, wie aus Abbildung 14 ersichtlich, zwei ausgeprägte endotherme Effekte, an die sich als dritter Effekt eine exotherme Reaktion anschließt. Das erste Minimum entspricht dem Abbau des Vollhydrats und ist bei einem Wassergehalt von 1,21 Mol fast verschwunden. Das zweite Minimum ist also einem Monohydrat zuzuschreiben. Bei einem Gehalt von 0,51 Mol H_2O ist es schon weitestgehend verkleinert und bei einem Wassergehalt von 0,18 Mol kaum mehr wahrnehmbar. Das Maximum scheint demnach durch die Bildung des wasserfreien Salzes, ähnlich wie beim $CaO.3MoO_3$, hervorgerufen zu werden. Nach der Bildung des wasserfreien Salzes zeigt die DTA-Kurve keine weiteren thermischen Effekte.

c) Röntgenuntersuchungen

Wie aus Abbildung 15 ersichtlich, zeigen die Diffraktogramme des Vollhydrats und der Entwässerungsprodukte nur Interferenzen geringer Intensität. Dies ist vermutlich darauf

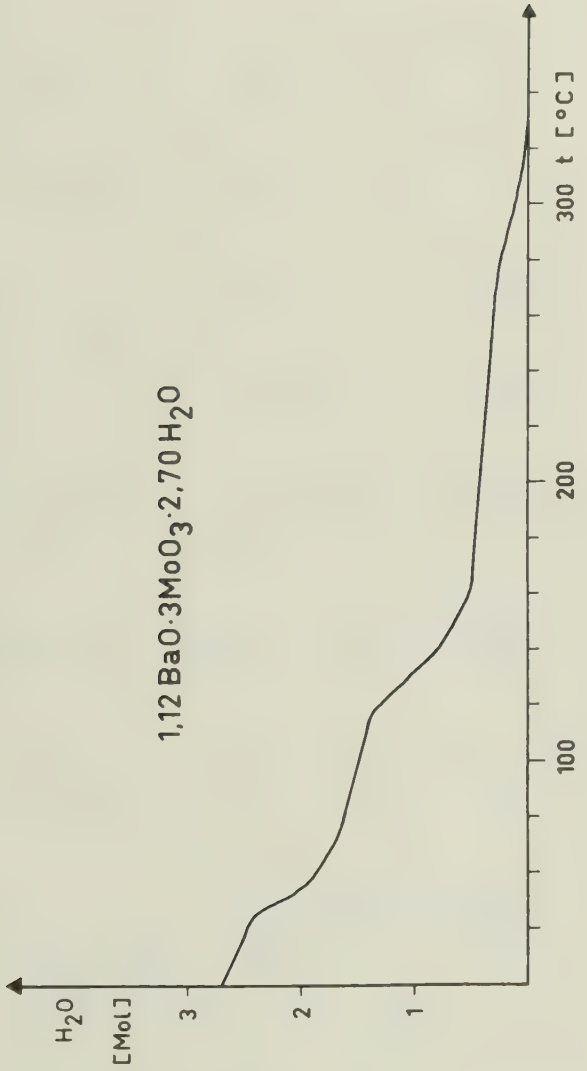

Abbildung 13

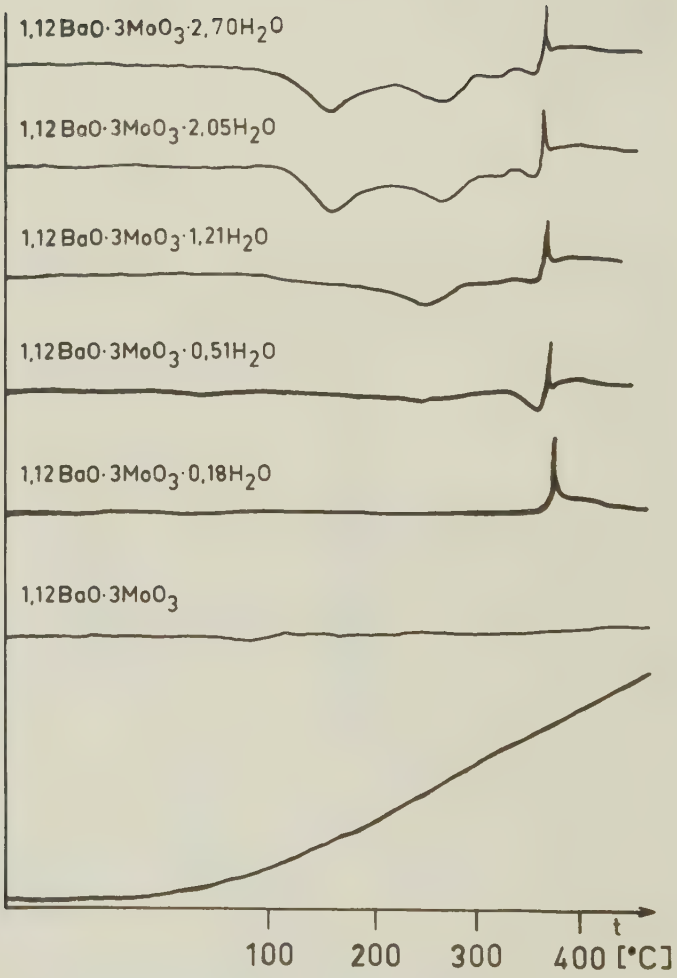

Abbildung 14

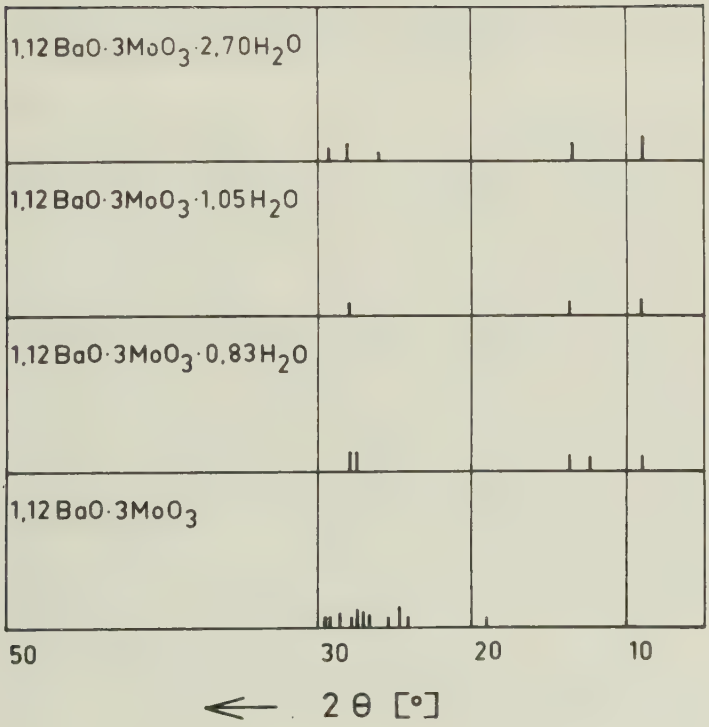

Abbildung 15

zurückzuführen, daß die Substanz sehr feinkristallin ist, wie es durch das rasche Ausfällen bei der Herstellung infolge ihrer Schwerlöslichkeit zu erwarten war. Es ist jedoch deutlich zu erkennen, daß die Reflexe des Vollhydrats noch bei einem Wassergehalt von 1,05 vorhanden, selbst bei einem Gehalt von 0,83 Mol H_2O noch angedeutet sind. Bei geringeren Wassergehalten ist jedoch keine Struktur mehr zu erkennen, diese Verbindungen sind röntgenamorph. Erst das wasserfreie Salz besitzt wieder eine Kristallstruktur.

Es ist eigenartig, daß sich die Struktur des Vollhydrats noch bei einem Gehalt von 0,83 Mol H_2O nachweisen läßt, obwohl bei diesem Wassergehalt die Substanz bereits röntgenamorph sein müßte. Offenbar ist dies in der nicht stöchiometrischen Zusammensetzung des Vollhydrats begründet. Dieses stellt vermutlich ein Trihydrat dar, dessen Wassergehalt aber wegen des Bariumüberschusses natürlich geringer sein muß, als der stöchiometrischen Zusammensetzung entspricht, wenn man den Gehalt an MoO_3 als konstant betrachtet. Dies gilt dann analog auch für das Monohydrat. Allerdings scheint diese Erklärung noch nicht restlos dem Sachverhalt zu entsprechen. Im Vollhydrat beträgt der Bariumüber- bzw. Wasserunterschuß etwa 11 %. Auf das Monohydrat übertragen würde das einen Wassergehalt von etwa 0,90 Mol bedeuten. Bei geringeren Wassergehalten dürften die Interferenzen des Vollhydrats nicht mehr vorhanden sein. Vermutlich bleibt das Gitter auch noch bei geringeren Wassergehalten existent, weil das Monohydrat röntgenamorph ist, also keine Bildung einer neuen kristallinen Phase, sondern Zerfall in kleinere Partikeln eintritt.

Die Ursachen der Bildung der röntgenamorphen Phase dürften ähnlich wie bei der Calciumverbindung zu erklären sein, nur daß in diesem Falle bereits eine Gitterumwandlung genügt. Die gegenüber den Ca^{++}- größeren Ba^{++}-Ionen leisten Translokationen offensichtlich stärkeren Widerstand als erstere.

d) IR-Spektren

Im Gegensatz zu den Röntgenuntersuchungen ist, wie aus Abbildung 16 hervorgeht, die feinkristalline Beschaffenheit der Teilchen des $1{,}12BaO.3{,}00MoO_3.2{,}70H_2O$ bei der Aufnahme des IR-Spektrums von Vorteil, weil die Banden dadurch schärfer ausgebildet sind. Beim Vollhydrat treten ebenfalls die Valenz- und Deformationsschwingungsbanden des Wassers bei 3445 bzw. 1617 cm^{-1} auf. Ferner liegen noch bei 937, 898, 878, 840, 787 und 711 cm^{-1} Banden, während bei 867 cm^{-1} nur eine Bande angedeutet ist. Bei fortschreitender Entwässerung bis zu einem Gehalt von 1,05 H_2O nimmt letztere jedoch an Intensität zu. Bei weiterem Abbau zu einem Wassergehalt von 0,51 Mol ist sie ebenso wie die bei 878 cm^{-1} liegende Bande verschwunden, dafür erscheint bei 882 cm^{-1} eine neue und die Bande bei 711 cm^{-1} ist aufgespalten in eine bei 722 und eine bei 677 cm^{-1}. Bei einem Gehalt von nur noch 0,20 Mol H_2O ist die Intensität der Bande bei 882 jetzt stärker als die der bei 898 cm^{-1} liegenden, während die bei 788 cm^{-1} fast verschwunden und die Aufspaltung wieder rückgängig gemacht worden ist, so daß bei 710 cm^{-1} wiederum nur eine Bande vorliegt. Die durch die Absorptionen der Wassermolekeln hervorgerufenen Banden sind jetzt nur noch schwach angedeutet, während sie bis zu einem Gehalt von 0,51 Mol H_2O kaum Veränderungen erkennen ließen. Im wasserfreien Salz sind sie gänzlich verschwunden und nur noch Banden bei 925, 880, 828, 812, 719 und 696 cm^{-1} vorhanden.

Die im IR-Spektrum mit abnehmendem Wassergehalt auftretenden Veränderungen gehen mit den thermischen und Röntgenuntersuchungen konform. Die beim Entwässern des Vollhydrats erscheinende und bis zu einem Wassergehalt von 1,05 Mol an Intensität zunehmende Bande bei 867 cm^{-1} ist anscheinend für das Monohydrat charakteristisch, denn bei einem Gehalt von 0,51 Mol H_2O ist sie praktisch verschwunden. Dagegen erscheint hier bereits eine Bande bei 882 cm^{-1}, die offenbar

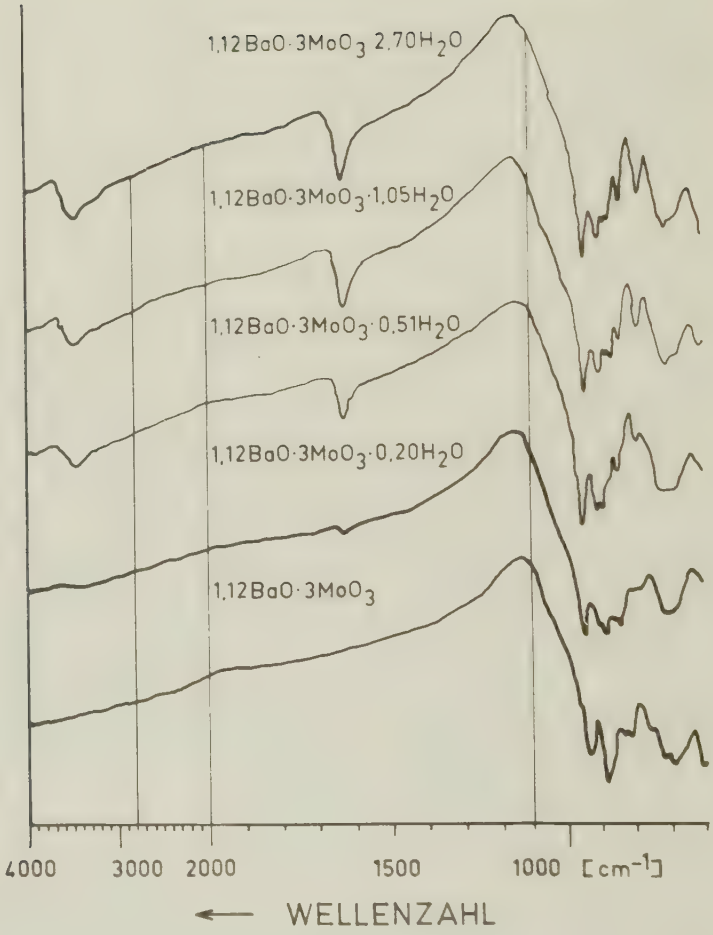

Abbildung 16

für das wasserfreie Salz charakteristisch ist, denn ihre Intensität nimmt mit abnehmendem Wassergehalt zu. Die Aufspaltung der Bande bei 710 cm^{-1} ist nur vorübergehend und wohl ein uncharakteristischer Zwischenzustand während des Umbaus des Kristallgitters, denn aus dieser relativ breiten Bande entstehen die Banden bei 719 und 696 cm^{-1} des wasserfreien Salzes. Bei der Bande bei 925 cm^{-1} handelt es sich möglicherweise um eine Verschiebung der bisher bei 937 cm^{-1} befindlichen Bande nach kleineren Wellenzahlen. Der Unterschied in den Spektren des Voll- und des Monohydrats ist nicht gravierend, er besteht nur in einer und dazu noch relativ schwachen Bande. Dagegen ist der Unterschied zwischen den Spektren des Monohydrats und des wasserfreien Salzes, ganz abgesehen von den nicht mehr vorhandenen Wasserbanden, erheblich größer.

Die im Bereich der Molybdän-Hydroxid-Schwingungen liegende Bande bei 937 cm^{-1} bleibt bis zu einem Wassergehalt von 0,20 Mol unverändert und ist, abgesehen von einer geringen Verschiebung nach kleineren Wellenzahlen, auch im wasserfreien Salz noch vorhanden. Demnach enthält also auch diese Verbindung keine kovalent gebundenen OH-Gruppen, vielmehr werden auch hier die Absorptionen durch Molybdän-Sauerstoff-Schwingungen bewirkt.

E. $MgO.4MoO_3.12{,}78H_2O$

a) Thermischer Abbau

Das Magnesiumtetramolybdat enthält wahrscheinlich insgesamt 13 Mol H_2O, da bei Temperaturen unterhalb 26°C eine geringfügige Gewichtszunahme, wie aus Tabelle 10 ersichtlich, zu beobachten ist. Wie Abbildung 17 zeigt, läßt die Abbaukurve zwei Stufen erkennen. Die erste beginnt bei etwa 27°C und ist schon bei 30°C nach Abgabe von 4 Molen H_2O zu Ende. Der Abbau des entstandenen Enneahydrats beginnt bei etwa

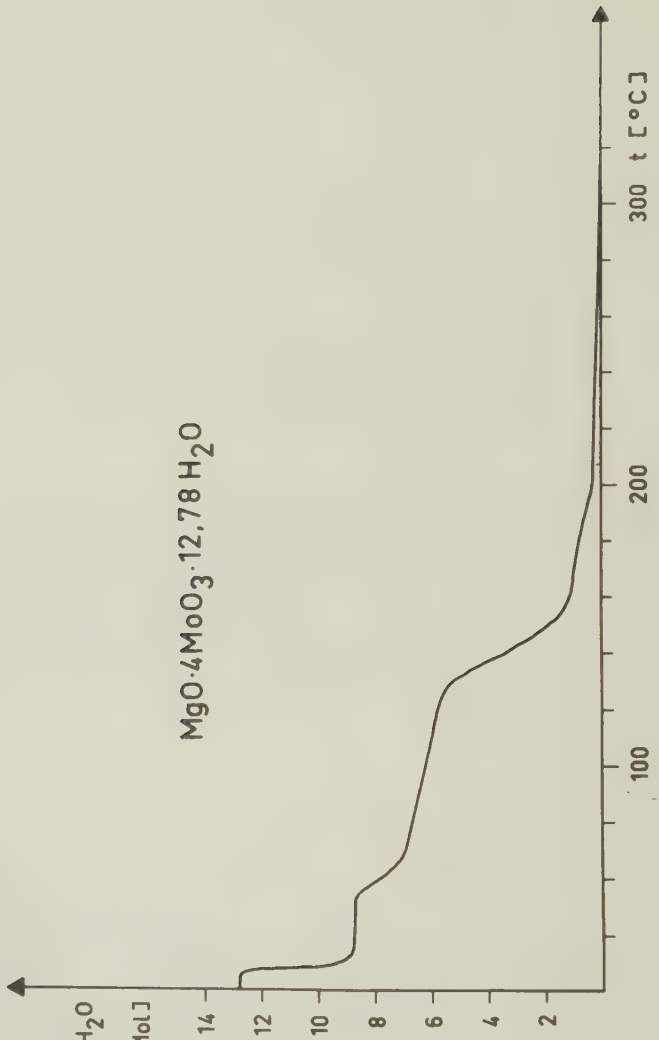

Abbildung 17

53°C und ist bei 68°C unter Bildung eines Heptahydrats beendet. Von da ab ist der Kurvenverlauf schwerer deutbar. Die Entfernung der letzten Wasserreste erfolgt erst bei Temperaturen über 300°C. Ab 340°C ist dann die Substanz praktisch wasserfrei.

b) DTA

Wie aus Abbildung 18 ersichtlich, zeigt die DTA-Kurve des Vollhydrats drei endotherme und einen exothermen Effekt. Das erste Minimum entspricht dem Abbau des Vollhydrats zum Enneahydrat, denn es ist bei einem Wassergehalt von 8,75 Mol nicht mehr vorhanden. Das zweite ist bei einem Gehalt von 6,78 Mol H_2O nicht mehr nachzuweisen. Es ist daher der Entwässerung des Ennea- zum Heptahydrat zuzuschreiben. Das dritte Minimum ist bei weitem das stärkste. Es ist demnach dem Abbau des letzteren mit der dazu notwendigen größeren Energiemenge zuzuordnen. Mit abnehmendem Wassergehalt wird es kleiner, bei einem Gehalt von 1,36 Mol H_2O ist es noch deutlich vorhanden, bei 0,55 Mol aber nur noch angedeutet. Die exotherme Reaktion wird wahrscheinlich durch die bei der Bildung des Gitters der wasserfreien Verbindung $MgO.4MoO_3$ freiwerdende Enthalpie hervorgerufen.

c) Röntgenuntersuchungen

Wie Abbildung 19 zeigt, nehmen die Interferenzen des Vollhydrats mit sinkendem Wassergehalt an Intensität ab. Bei einem Gehalt von 9,89 Mol H_2O sind sie bereits wesentlich schwächer geworden, dafür dominieren jetzt Reflexe, die im Vollhydrat nur angedeutet waren. Bei einem Wassergehalt von 8,75 Mol sind die Reflexe des Vollhydrats verschwunden und nur noch die schon bei einem Gehalt von 9,89 Mol H_2O neu aufgetretenen vorhanden. Die Intensität dieser, offenbar dem Enneahydrat zuzuordnenden Interferenzen ist jedoch gering, was auf einen schlechten Kristallisationszustand hinweist. Außerdem gibt diese neue Struktur relativ wenig

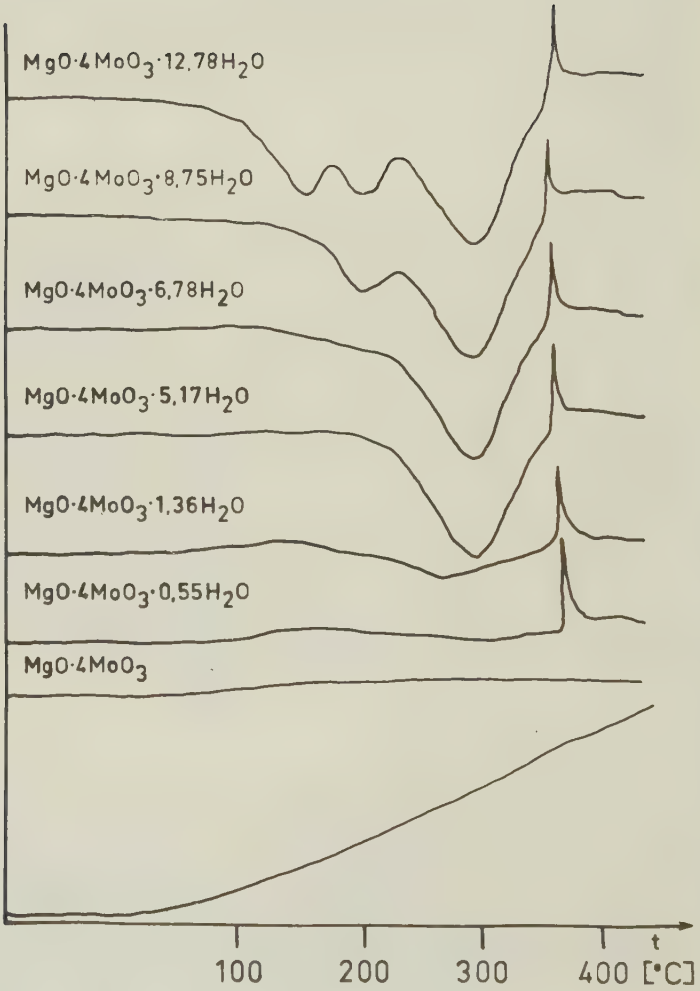

Abbildung 18

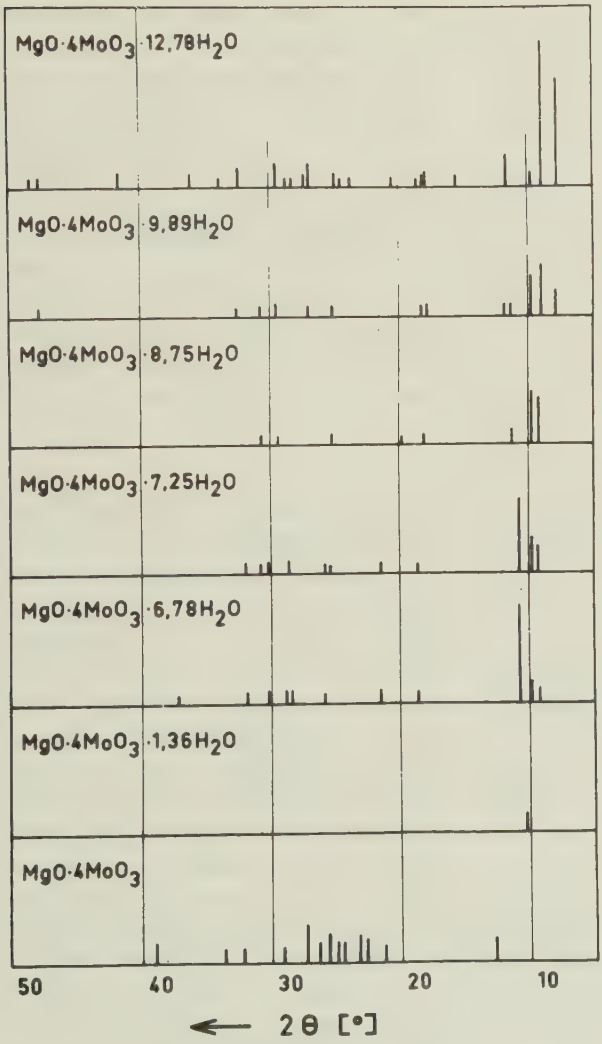

Abbildung 19

Reflexe. Bei weiterer Entwässerung nimmt die Intensität der Interferenzen des Enneahydrats wieder ab. Bei einem Gehalt von 7,25 Mol H_2O überwiegen schon die Reflexe einer neuen Struktur und bei einem Wassergehalt von 6,78 Mol sind nur noch diese vorhanden. Dies bestätigt die Aussagen der DTA, aus denen bereits die Existenz eines Ennea- und eines Heptahydrats hervorging. Mit weiter abnehmendem Wassergehalt werden die Interferenzen des Heptahydrats schwächer, bei einem Wassergehalt von 1,36 Mol sind sie nur noch angedeutet. Bei Gehalten unter 1 Mol H_2O ist die Substanz röntgenamorph. Erst die wasserfreie Verbindung zeigt wieder Reflexe, deren Intensitäten jedoch gering sind. Demnach ist auch die wasserfreie Verbindung schlecht kristallisiert.

d) IR-Spektren

Abbildung 20 enthält die IR-Spektren des $MgO.4MoO_3.12,78H_2O$ und verschiedener Entwässerungsprodukte. Im Vollhydrat sind die Valenz- und Deformationsgrundschwingungsbanden bei 3422 bzw. 1635 cm^{-1} sehr stark. Neben diesen existieren noch Banden bei 929, 902 und 652 cm^{-1}. Bei der Entwässerung auf einen Gehalt von 8,75 Mol H_2O ist lediglich die Valenzschwingungsbande des Wassers schwächer geworden, während alle anderen Banden praktisch unverändert geblieben sind. Nach weiterem Wasserabbau bis zu einem Gehalt von 6,78 Mol ist auch die Deformationsschwingungsbande des Wassers schwächer geworden, die anderen jedoch wurden schärfer, blieben in ihrer Lage aber unverändert. Die Abschwächung der Wasserschwingungsbanden und die stärkere Ausprägung der anderen setzt sich bei weiterem Abbau bis zu einem Wassergehalt von 5,17 Mol fort. Lediglich die im Vollhydrat bei 929 cm^{-1} auftretende Bande hat sich im Laufe der Entwässerung nach 938 cm^{-1} verschoben. Bei weiterer Entwässerung bis 1,36 Mol sind die beiden ursprünglich bei 929 und 902 cm^{-1} liegenden zu einer, wenn auch recht unscharfen Bande bei 906 cm^{-1} ver-

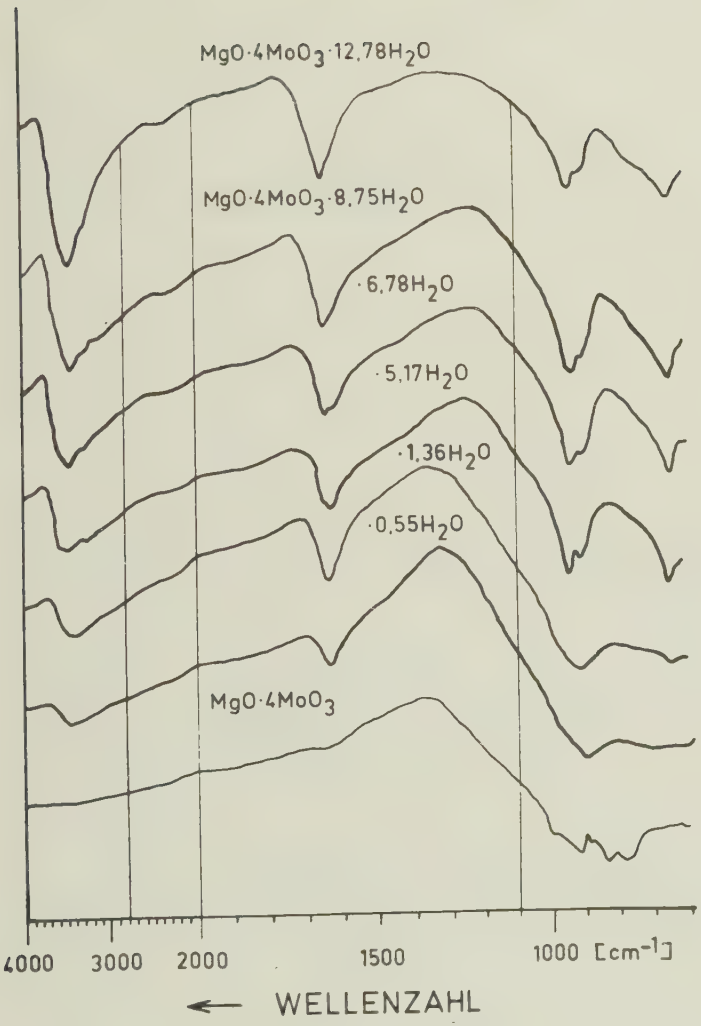

Abbildung 20

schmolzen und die im Vollhydrat bei 652 cm^{-1} aufgetretene ist bei 662 cm^{-1} nur noch schwach angedeutet. Ist der Wasserabbau bis zu einem Gehalt von 0,55 Mol fortgeschritten, so sind die Wasserschwingungsbanden, wenn auch schwächer, immer noch vorhanden, aber sonst existiert nur noch die Bande bei 906 cm^{-1}. Erst beim wasserfreien Salz sind die Wasserschwingungsbanden verschwunden, und im Wellenzahlenbereich unter 1000 cm^{-1} sind erhebliche Veränderungen zu beobachten. Dort treten jetzt Banden bei 1000, 924, 889, 842 und 786 cm^{-1} auf.

Im Bereich der Molybdän-Hydroxid-Schwingungen liegen im Vollhydrat nur zwei Banden bei 929 und 902 cm^{-1} vor. Da diese benachbarten Banden im Laufe der Entwässerung nur zu einer verschmelzen, aber nicht verschwinden, und erst in der wasserfreien Verbindung diese Bande nicht mehr erscheint, kann es sich auch bei dieser Bande nicht um eine Absorption durch Anregung von Molybdän-Hydroxid-Schwingungen handeln. Denn als niedrigstes Hydrat ist ohne Zweifel das Heptahydrat anzusprechen. Hier sind beide Banden existent. Ein Monohydrat ist thermisch nicht nachweisbar, obwohl wie bei den Erdalkalitrimolybdatmonohydraten das Magnesiumtetramolybdat bei Wassergehalten unter einem Mol röntgenamorph ist. Die Verschmelzung der beiden Banden und die uncharakteristische Breite der neuen ist anscheinend auf die ungeordnete Struktur zurückzuführen. Die Absorptionen sind also auch bei dieser Verbindung auf Molybdän-Sauerstoff-Schwingungen begründet.

An Hand des IR-Spektrums lassen sich die drei Hydratstufen der Verbindung nicht unterscheiden. Nur zwischen wasserhaltiger und wasserfreier Substanz ist auf diese Weise eine Unterscheidung möglich.

VII. Untersuchung der kernmagnetischen Protonenresonanz

1. Untersuchungsmethode

Die Kernresonanzspektren wurden mit einem Breitlinienspektrometer, das auf dem Prinzip der Zweispulmethode beruht, der Fa. "Varian Associates", Palo Alto, Calif., ausgeführt.
Die Absorptionssignale (Resonanzlinien) bei Festkörpern sind um einige Zehnerpotenzen breiter als bei Flüssigkeiten. Sie liegen in der Größenordnung von mehreren Gauß. Diese Linienverbreiterung wird durch die gegenseitige Beeinflussung der Kerne, deren Lage im Kristall fest ist, hervorgerufen. Das effektive Magnetfeld, das auf die Atomkerne wirkt und die Resonanzfrequenz bestimmt, nimmt durch die Wechselwirkung zwischen mehreren Atomen mit unterschiedlichem Abstand und verschiedener Orientierung zueinander und zur Feldrichtung sehr viele verschiedene Werte an. Daraus ergibt sich eine erhebliche Linienverbreiterung, da eine Auflösung in einzelne Resonanzlinien bei praktisch unendlich vielen Abstands- und Orientierungsmöglichkeiten nicht durchführbar ist. Nach einer von J.H.Van Vleck[20] angegebenen Gleichung lassen sich in günstigen Fällen bei Einkristallen aus der Linienverbreiterung die Atomabstände berechnen.

Bei polykristallinem Material sind die Verhältnisse komplizierter, so daß eine Berechnung der Atomabstände praktisch nicht möglich ist. Aus der Gestalt der Resonanzlinie läßt sich jedoch, wenn die Untersuchungen sich nur auf Protonen beziehen, auf die Abstände der in Wechselwirkung stehenden Atome schließen. Die kernmagnetische Protonenresonanz bietet also eine Möglichkeit zur Bestimmung von Atomabständen von Wasserstoff in Verbindungen, die mit anderen Methoden, wie der Röntgenstrukturanalyse, nicht oder nur schwer durchzuführen ist.

Es ist bei den Breitlinienkernresonanzspektren üblich, nicht das Absorptionssignal selbst, sondern dessen erste Ableitung aufzuzeichnen, da dadurch Unterschiede in der Form des Signals besser zu erkennen sind.

Durch Vergleich der Absorptionssignale bzw. deren Ableitungen von Substanzen, die OH-Gruppen, H_2O-Molekeln oder H_3O^+-Ionen enthalten, mit denen der zu untersuchenden Substanzen ist es möglich, die Art des in kristallisierten Verbindungen enthaltenen "Wassers" zu ermitteln. Es ist sogar möglich, nach Integration der ersten Ableitung aus den Flächen unter den Resonanzsignalen beim Vorliegen verschiedenartiger, die Elemente des Wassers enthaltender Gruppen das mengenmäßige Verhältnis dieser zueinander zu ermitteln, wenn die zu untersuchende Substanz mehrere Signale zeigt und somit das Vorhandensein unterschiedlich gebundenen Wassers angibt.

Um eine Verfälschung der Messungen durch die paramagnetischen Sauerstoffmoleküle der Luft auszuschalten, wurden die Untersuchungen in einer Atmosphäre von reinem, über P_4O_{10} getrocknetem Stickstoff ausgeführt. Zur Ausschaltung von Rotationen der Wassermolekeln im Gitter, die die durch benachbarte Kernmomente hervorgerufenen magnetischen Felder ähnlich wie in Flüssigkeiten mehr oder weniger zu Null mitteln würden und somit schmalere Linien bedingen, die größere Kernabstände vortäuschen, wurden die Proben mit flüssigem Stickstoff auf 90^oK abgekühlt und bei dieser Temperatur die Messungen vorgenommen.

2. Untersuchungsergebnisse

Die Untersuchung der kernmagnetischen Protonenresonanz wurde an allen dargestellten Alkali- und Erdalkalitrimolybdatvollhydraten sowie an $Na_2O.3MoO_3.4H_2O$ und $MgO.4MoO_3.12,78H_2O$ vorgenommen. Als Vergleich dienten Kernresonanzspektren von $CaSO_4.2H_2O$ und von $InO(OH)$[21]. Die

Kernresonanzsignale aller untersuchter Verbindungen sind vom gleichen Typ, wenn auch gewisse Abweichungen in Höhe und Breite vorhanden sind. Als Prototyp wurde das Kernresonanzspektrum des $Na_2O.3MoO_3.4H_2O$ abgebildet. Wie Abbildung 21 zeigt, besteht nur eine Übereinstimmung in der Form des Absorptionssignals dieser Verbindung mit der Resonanzlinie des Gipses, aber nicht mit InO(OH). Die Alkali- und Erdalkalitrimolybdathydrate sowie das $MgO.4MoO_3.12,78H_2O$ enthalten also nur Kristallwasser, aber keine kovalent an Molybdän gebundenen OH-Gruppen.

VIII. Diskussion

Welche Polyionenarten in Lösungen des Säuregrades (der Azidifikation) 1,33, aus denen die Trimolybdate auskristallisieren, vorliegen, ist noch weitgehend unbekannt. Bis heute kann man nur mit einiger Sicherheit sagen, daß sechsfach aggregierte Ionen darin vorhanden sind. J. Byé[22] nimmt aufgrund salzkryoskopischer und potentiometrischer Messungen das Vorliegen von $Mo_6O_{24}^{4-}$ an. G. Jander, K.F. Jahr und W. Heukeshoven[23] kommen durch Diffusionsmessungen und konduktometrische Titrationen, R.H. Saxena und G.P. Saxena[24] durch kondukto- und potentiometrische Titrationen sowie M. Groß[25] und L. Klingebiel[26] durch Untersuchung der Komplexbildung zwischen Polymolybdaten und Orthotellursäure bzw. Perjodsäure zu der Annahme, daß $H_2Mo_6O_{21}^{4-}$ vorliegen. Auch G. Wiese[27] formuliert aufgrund von koindizierten thermo-, kondukto- und potentiometrischen Titrationen, E. Gegner[28] aufgrund densitometrischer Titrationen ebenfalls dieses Teilchen.

Die Frage, ob das Teilchen hydratisiert ist oder nicht, also $Mo_6O_{20}^{4-}$ oder $H_2Mo_6O_{21}^{4-}$ zu formulieren ist, läßt sich durch Messungen in wäßriger Lösung nicht entscheiden. Für

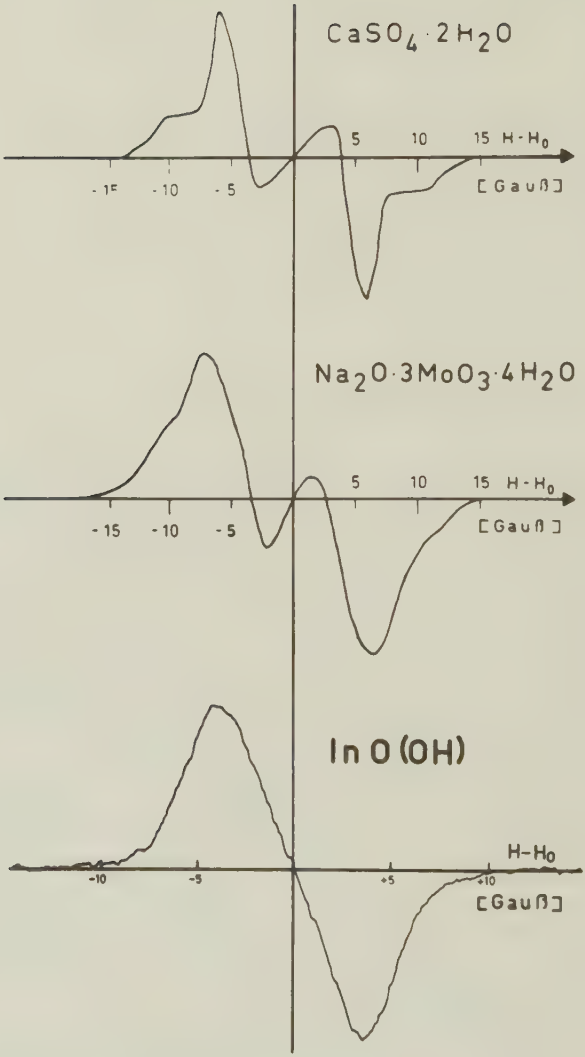

Abbildung 21

die Formulierung $H_2Mo_6O_{21}^{4-}$ spricht jedoch eine neuere Untersuchung von J. Fuchs, K.F. Jahr und A. Nebelung[29]. Nach der von K.F. Jahr und J. Fuchs[30] eingeführten Alkoxidhydrolyse erhielt er aus Molybdän(VI)-säurediäthylester-Ammoniakat in Gegenwart eines Gemisches von NH_3 und NH_4Cl eine Verbindung der Zusammensetzung $(NH_4)_4H_2Mo_6O_{21}$. Da nach dieser Methode dargestellte Substanzen nie Kristallwasser, sondern immer kovalent gebundene OH-Gruppen enthalten, sollte man annehmen, daß die Substanz das Ion $H_2Mo_6O_{21}^{4-}$ enthält. Die Verbindung ist leider röntgenamorph [31], wie es beim angewandten Darstellungsverfahren meist der Fall ist. Nach dem Befund von J. Fuchs, K.F. Jahr und A. Nebelung[29] kann man mit gewisser Wahrscheinlichkeit annehmen, daß auch die aus wäßriger Lösung kristallisierenden Trimolybdate das Ion $H_2Mo_6O_{21}^{4-}$ enthalten. Beim thermischen Abbau der Salze sollte man dann das Auftreten eines Hemihydrates, $Me^I_2O.3MoO_3.1/2H_2O = Me^I_4H_2Mo_6O_{21}$, erwarten, in dem das Wasser in Form von OH-Gruppen gebunden, $Me^I_4Mo_6O_{19}(OH)_2$, vorliegt.

Allerdings kann man durchaus nicht immer aus dem Aufbau der aus Lösungen erhaltenen kristallisierten Stoffe Rückschlüsse auf den Aufbau der Polymolybdationen in Lösung ziehen und umgekehrt, da ohne weiteres ein Gleichgewicht zwischen Feststoff und Lösung existieren kann, ohne daß das gleiche Anion in beiden Phasen vorhanden zu sein braucht. I. Lindqvist[32] kommt sogar zu der Ansicht, daß die kristallisierten Trimolybdate durch gemeinsamen Einbau von Hepta- und Oktamolybdationen in dasselbe Kristallgitter entstehen, da er die Existenz von hexameren Polymolybdationen aus sterischen Gründen verneint. Zu einer ähnlichen Meinung gelangt E. Ma[33] durch Untersuchungen an der Verbindung $(NH_4)_2O.3MoO_3.xH_2O$. Im Diffraktogramm dieser Verbindung herrschen die Interferenzen des Oktamolybdats vor, aber eine Linie scheint auch auf die Anwesenheit einer anderen Verbindung hinzudeuten, nicht aber auf das Heptamolybdat. Vielmehr soll diese Linie von einer flüchtigen Verbindung

stammen, da sie verschwindet, wenn man die Substanz ein halbes Jahr stehen läßt, wobei sie NH_3 verliert und in das Oktamolybdat übergeht, dessen Reflexe dann nur noch vorhanden sind. Beim Erhitzen soll die Substanz bis 150°C entwässert sein und sich oberhalb 200°C in das Oktamolybdat umwandeln.

Deshalb war es interessant zu prüfen, ob die aus wäßriger Lösung auskristallisierenden Trimolybdate Hemihydrate bilden. Es hat sich aber gezeigt, daß ebenso wie bei dem früher untersuchten $Na_2O.3MoO_3.4H_2O$[3] in keinem der dargestellten Trimolybdate beim thermischen Abbau die Stufe eines Hemihydrats auftritt. Als niedrigste Hydrate wurden nur Monohydrate gefunden, wie beim Lithium-, Calcium- und Bariumtrimolybdat. Das Kaliumtrimolybdat $K_2O.3MoO_3.3H_2O$ dagegen bildet kein Monohydrat, sondern geht vom Trihydrat direkt in das wasserfreie Salz über. Das Verhalten des Kaliumtrimolybdattrihydrats ist insofern besonders interessant, als wegen des geringen Unterschieds in den Ionenradien (NH_4^+=1,43A, K^+=1,33A) eine größere Übereinstimmung in dem Aufbau des Ammonium- und Kaliumtrimolybdats, ähnlich wie auch bei anderen Ammonium- und Kaliumverbindungen, zu erwarten war. Keines der genannten Trimolybdate enthält, wie die IR- und Kernresonanzspektren zeigen, kovalent gebundene OH-Gruppen. Über die Verbindung $(NH_4)_4H_2Mo_6O_{21}$ liegen leider keine Untersuchungen in dieser Richtung vor. Wenn demnach in der wäßrigen Lösung protonierte Hexamolybdationen vorliegen, so muß bei der Kristallisation ein Prozeß stattfinden, bei dem die Hydroxidgruppen unter Wasserabspaltung in Oxogruppen übergehen. Dieser Wasserabspaltungsvorgang scheint aber bei der Alkoxidhydrolyse, die nur in Gegenwart kleiner abgemessener Wassermengen vorgenommen wird, nicht stattzufinden.

Das in den Trimolybdaten enthaltene Kristallwasser dient anscheinend durch Ausfüllen von Hohlräumen der Stabilität der Verbindungen, da der Wassergehalt mit zunehmender Größe der Alkali- wie auch der Erdalkaliionen abnimmt. Beträgt der

Wassergehalt bei Anwesenheit der kleinen Li^+ 7,5 Mol, so sind es im Natriumtrimolybdat noch 4 und im Kaliumtrimolybdat nur noch 3 Mol. In Gegenwart von Rb^+ und Cs^+ ist es anscheinend nicht möglich, aus wäßrigen Lösungen Trimolybdate zu erhalten. Wegen der Größe dieser Ionen ist zu erwarten, daß ihre Trimolybdate wasserfrei kristallisieren, da der Einbau von Wassermolekeln infolge Raummangels nicht mehr möglich, und somit eine zusätzliche Stabilisierung des Gitters nicht mehr nötig ist. Es ist sogar möglich, daß die Hydrathülle dieser Kationen der Bildung ihrer Trimolybdate aus wäßriger Lösung hinderlich ist. Denn wie W.I. Spitzin und I.M. Kuleschow[34] nachwiesen, lassen sich aus der Schmelze die Verbindungen $Rb_2O.3MoO_3$ und $Cs_2O.3MoO_3$ darstellen.

Bei den Erdalkalitrimolybdaten ist die Abnahme des Kristallwassergehaltes mit zunehmender Größe der Kationen ähnlich wie bei den Alkalitrimolybdaten. Enthält das Calciumtrimolybdat noch 5,5 Mol H_2O, so sind es beim Bariumtrimolybdat praktisch noch drei. Im Unterschied zu den Alkalitrimolybdaten bilden jedoch beide ein Monohydrat.

Völlig abweichend verläuft allerdings die Kristallisation aus Lösungen, die Mg^{++} und Molybdationen in der für Trimolybdate stöchiometrischen Zusammensetzung enthalten. Aus solchen Lösungen kristallisiert das Magnesiumtetramolybdat $MgO.4MoO_3.13H_2O$ aus. Da im Gegensatz zu den etwa gleichgroßen Li^+ nur 1 Mg^{++} zum Einbau in das Kristallgitter benötigt wird, ist anscheinend die Menge des einzubauenden Wassers zu groß, um ein stabiles Magnesiumtrimolybdathydrat bilden zu können. Diese Schwierigkeit wird offenbar durch die Bildung des vermutlich stabileren Tetramolybdats umgangen. Auch diese, sicher besser als Oktamolybdat $Mg_2Mo_8O_{26}.26H_2O$ zu formulierende Verbindung enthält keine an Molybdän gebundenen OH-Gruppen.

IX. Zusammenfassung

Nach einer von F. Ullik angegebenen Methode wurden durch Zusatz stöchiometrischer Mengen von MoO_3 zu wäßrigen Lösungen von Li_2CO_3 und K_2CO_3 die Trimolybdathydrate $Li_2O.3MoO_3.7,5H_2O$ und $K_2O.3MoO_3.3H_2O$ dargestellt. Die Darstellung eines Cäsiumtrimolybdats gelang auf diese Weise nicht. Dagegen wurde aus einer Aufschlämmung von $MgCO_3$ die Verbindung $MgO.4MoO_3.13H_2O$ erhalten. Damit konnte erstmalig ein Magnesiumtetramolybdathydrat dargestellt werden. Das Calcium- und das Bariumtrimolybdat wurden wegen ihrer Schwerlöslichkeit nach dem Verfahren von L. Svanberg und H. Struve durch Zugabe stöchiometrischer Mengen von $CaCl_2$ bzw. $BaCl_2$ zu einer Lithiumtrimolybdatlösung gewonnen. Sie besitzen die Zusammensetzung $CaO.3MoO_3.5,5H_2O$ und $BaO.3MoO_3.3H_2O$.

Die Verbindungen wurden thermisch entwässert, und dieser Vorgang mit Hilfe der DTA, von Röntgendiffraktometeraufnahmen und Aufnahme der IR-Spektren verfolgt. Dabei konnten aus den Vollhydraten folgende Hydrate und wasserfreie Trimolybdate dargestellt werden:

$Li_2O.3MoO_3.7,5H_2O$;	$Li_2O.3MoO_3.4H_2O$;	$Li_2O.3MoO_3.H_2O$;	$Li_2O.3MoO_3$
$K_2O.3MoO_3.3H_2O$;			$K_2O.3MoO_3$
$CaO.3MoO_3.5,5H_2O$;	$CaO.3MoO_3.3H_2O$;	$CaO.3MoO_3.H_2O$;	$CaO.3MoO_3$
$BaO.3MoO_3.3H_2O$;		$BaO.3MoO_3.H_2O$;	$BaO.3MoO_3$
$MgO.4MoO_3.13H_2O$;	$MgO.4MoO_3.9H_2O$;	$MgO.4MoO_3.7H_2O$;	$MgO.4MoO_3$

Die durch Entwässerung der Vollhydrate gewonnenen Monohydrate des Lithium- und des Bariumtrimolybdats sind röntgenamorph, ebenso das Magnesiumtetramolybdatheptahydrat, wenn dessen Wassergehalt kleiner als 1 Mol ist. Die Kristallstruktur des $Li_2O.3MoO_3$ und des $K_2O.3MoO_3$ ändert sich bei höheren

Temperaturen. Es läßt sich aber nicht entscheiden, ob sich eine Umwandlung der Trimolybdate vollzieht oder ob eine Entmischung eintritt.

Durch Vergleich der Kernresonanzlinien der Trimolybdathydrate einschließlich der Verbindung $Na_2O.3MoO_3.4H_2O$ mit denen von $CaSO_4.2H_2O$ und InO(OH) konnte gezeigt werden, daß die Trimolybdathydrate keine kovalent an Mo gebundenen OH-Gruppen (Konstitutionswasser), sondern nur Kristallwasser enthalten. Das Gleiche gilt für das Magnesiumtetramolybdathydrat.

X. Tabellenanhang

Analysenwerte

Tabelle 1

Li - Bestimmung

Einwaage	gefundene Menge Li in %	Fehlergrenze	Li_2O
210mg/l	4,26mg/l 2,1	+0,3 % absolut	4,5 %

MoO_3 - Bestimmung

Einwaage [g]	Auswaage [g]	Gehalt [%]
0,4409	0,9334	73,14
0,3982	0,8419	73,05
0,6274	1,3206	72,72
0,4441	0,9405	73,17
0,5273	1,1092	72,68
		72,93±0,25

H_2O - Bestimmung

Einwaage [g]	Auswaage [g]	Gehalt [%]
2,7441	1,9295	22,01
1,8153	1,4162	21,99
3,2009	2,4958	22,03
2,2366	1,7438	22,03
2,8270	2,2044	22,02
		22,01±0,02

Summe der Oxide 99,44+0,57-0,27

Tabelle 2

K_2O - Bestimmung

Einwaage [g]	Auswaage [g]	Gehalt [%]
0,0720	0,0923	16,85
0,0773	0,0988	16,80
0,0853	0,1098	16,91
0,1341	0,1707	16,73
0,0673	0,0863	16,85
		16,82±0,09

MoO_3 - Bestimmung

Einwaage [g]	Auswaage [g]	Gehalt [%]
0,6698	1,4404	74,30
0,4895	1,0552	74,48
0,4861	1,0465	74,38
0,4707	1,0127	74,33
0,2205	0,4743	74,32
		74,39±0,09

H_2O - Bestimmung

Einwaage [g]	Auswaage [g]	Gehalt [%]
2,1304	1,9292	9,44
3,0919	2,8006	9,42
3,1233	2,8287	9,43
2,3786	2,1544	9,43
3,6058	3,2653	9,44
		9,43±0,01

Summe der Oxide 100,64±0,19

Tabelle 3

CaO - Bestimmung

Einwaage [g]	Auswaage [g]	Gehalt [%]
0,8129	0,1359	9,37
0,5647	0,0943	9,36
0,9834	0,1657	9,44
0,6951	0,1171	9,44
0,8233	0,1389	9,45
		9,41±0,04

MoO_3 - Bestimmung

Einwaage [g]	Auswaage [g]	Gehalt [%]
0,8129	1,7264	73,37
0,5647	1,2005	73,45
0,9834	2,0900	73,43
0,6951	1,4783	73,48
0,8233	1,7499	73,43
		73,43±0,06

H_2O - Bestimmung

Einwaage [g]	Auswaage [g]	Gehalt [%]
2,5513	2,1167	17,03
2.2292	1,8489	17,06
1,8709	1,5536	16,96
2,9559	2,4520	17,05
1,9738	1,6383	17,00
		17,01±0,05

Summe der Oxide 99,85±0,15

Tabelle 4

BaO - Bestimmung

Einwaage [g]	Auswaage [g]	Gehalt [%]
0,9616	0,3841	26,24
1,0967	0,4372	26,19
0,5809	0,2315	26,18
0,7098	0,2820	26,10
1,2632	0,5038	26,20
		26,17±0,07

MoO_3 - Bestimmung

Einwaage [g]	Auswaage [g]	Gehalt [%]
0,9616	1,8390	66,07
1,0967	2,0934	65,95
0,5809	1,1108	66,07
0,7098	1,3567	66,04
1,2632	2,4195	66,18
		66,06±0,12

H_2O - Bestimmung

Einwaage [g]	Auswaage [g]	Gehalt [%]
5,3083	4,9142	7,42
4,3586	4,0348	7,43
3,5431	3,2801	7,42
5,6730	5,2498	7,46
2,4956	2,3097	7,45
		7,44±0,02

Summe der Oxide	99,67±0,21

Tabelle 5

MgO - Bestimmung

Einwaage [g]	Verbrauch [ml]	Gehalt [%]
0,6892	10,65	6,23
0,7771	11,95	6,20
0,8316	12,88	6,24
0,9010	13,90	6,22
1,0285	15,80	6,19
		6,22±0,03

MoO_3 - Bestimmung

Einwaage [g]	Auswaage [g]	Gehalt [%]
0,4399	0,8573	67,33
0,4638	0,9037	67,32
0,4146	0,8076	67,30
0,4883	0,9468	66,99
0,5663	1,0967	66,91
		67,12±0,21

H_2O - Bestimmung

Einwaage [g]	Auswaage [g]	Gehalt [%]
4,0268	2,9452	26,86
3,4790	2,5445	26,86
4,0371	2,9537	26,84
2,9733	2,1758	26,82
3,5694	2,6119	26,83
		26,84±0,02

Summe der Oxide 100,18±0,26

Tabelle 6

Thermischer Abbau des $0,9Li_2O.3MoO_3.7,2H_2O$

t [°C]	Einw.[g]	Ausw.[g]	Abnahme [%]	Gehalt [%]	Mol $H_2O/3MoO_3$
22	1,3056	1,3105	+0,38	22,39	7,4
25	1,2786	1,2809	+0,18	22,19	7,3
27	1,1075	1,1077	+0,02	22,03	7,2
29	1,0135	1,0061	0,73	21,28	7,0
34	1,0707	1,0589	1,10	20,91	6,9
37	0,9825	0,9689	1,38	20,63	6,8
40	1,0332	1,0166	1,61	20,40	6,7
42	1,0561	0,9994	5,37	16,64	5,5
48	1,2051	1,0982	8,87	13,14	4,3
50	1,2477	1,1291	9,51	12,50	4,1
53	1,1130	0,9993	10,22	11,79	3,9
56	1,1574	1,0321	10,83	11,18	3,7
61	1,2215	1,0818	11,44	10,57	3,5
64	1,4513	1,2810	11,73	10,28	3,4
68	1,1405	1,0033	12,03	9,98	3,3
75	1,2446	1,0830	12,98	9,03	3,0
79	1,4914	1,2881	13,63	8,38	2,8
84	2,2679	1,9294	14,93	7,03	2,3
93	1,7958	1,5081	16,02	5,99	2,0
98	1,7003	1,4214	16,40	5,61	1,8
103	1,9750	1,6460	16,66	5,35	1,8
108	1,6631	1,3761	17,26	4,75	1,6
118	1,6179	1,3267	18,00	4,01	1,3
124	1,7315	1,4137	18,35	3,66	1,2
129	1,5770	1,2835	18,61	3,40	1,1
135	1,5557	1,2603	18,99	3,02	1,0
148	1,6731	1,3502	19,30	2,71	0,9
155	1,9316	1,5530	19,60	2,41	0,8
162	1,8571	1,4911	19,71	2,30	0,8
180	1,8497	1,4793	20,02	1,99	0,7
189	1,7408	1,3895	20,18	1,83	0,6

t [°C]	Einw.[g]	Ausw.[g]	Abnahme [%]	Gehalt [%]	Mol $H_2O/3MoO_3$
199	1,5710	1,2532	20,23	1,78	0,6
208	1,5710	1,2530	20,24	1,77	0,6
222	1,5710	1,2505	20,40	1,61	0,5
241	1,5710	1,2321	21,57	0,44	0,1
258	1,5710	1,2290	21,77	0,24	0,1
278	1,5710	1,2273	21,88	0,13	0,0
297	1,5710	1,2265	21,93	0,08	0,0
319	1,5710	1,2262	21,95	0,06	0,0

Tabelle 7

Thermischer Abbau des $1{,}04K_2O.3MoO_3.3{,}04H_2O$

t [°C]	Einw.[g]	Ausw.[g]	Abnahme [%]	Gehalt [%]	Mol $H_2O/3MoO_3$
22	1,8474	1,8474	0,00	9,44	3,04
25	1,8201	1,8198	0,02	9,41	3,03
27	1,5821	1,5816	0,03	9,40	3,03
29	1,9646	1,9640	0,03	9,40	3,03
34	1,5969	1,5957	0,08	9,35	3,01
37	1,5877	1,5862	0,09	9,34	3,01
40	1,9702	1,9676	0,13	9,30	3,00
42	1,7008	1,6986	0,13	9,30	3,00
48	1,9709	1,9661	0,24	9,19	2,96
50	1,5821	1,5698	0,78	8,65	2,79
53	1,6408	1,6097	1,90	7,53	2,43
56	1,7712	1,7091	3,51	5,92	1,91
61	1,9967	1,8569	7,00	2,43	0,78
64	1,6023	1,4752	7,93	1,50	0,48
68	1,8782	1,7227	8,28	1,15	0,37
73	1,9694	1,7977	8,72	0,71	0,23
77	1,8847	1,7188	8,80	0,63	0,20
81	1,8107	1,6495	8,90	0,53	0,17
85	1,8674	1,7004	8,94	0,49	0,16

t[°C]	Einw.[g]	Ausw.[g]	Abnahme[%]	Gehalt[%]	Mol $H_2O/3MoO_3$
93	1,7738	1,6132	9,00	0,43	0,14
98	1,7178	1,5614	9,10	0,33	0,11
103	1,8622	1,6928	9,10	0,33	0,11
108	1,8531	1,6833	9,16	0,27	0,09
118	1,8881	1,7141	9,22	0,21	0,07
124	1,8719	1,6986	9,26	0,17	0,05
129	1,6374	1,4855	9,28	0,15	0,05
135	1,8114	1,6425	9,32	0,11	0,04
148	2,1209	1,9231	9,33	0,10	0,03
155	3,2427	2,9396	9,35	0,08	0,03
162	2,6543	2,4049	9,40	0,03	0,01

Tabelle 8

Thermischer Abbau des $0,99CaO.3MoO_3.5,55H_2O$

t [°C]	Einw.[g]	Ausw.[g]	Abnahme[%]	Gehalt[%]	Mol $H_2O/3MoO_3$
22	1,1841	1,1830	0,09	16,92	5,52
25	0,9464	0,9449	0,16	16,85	5,50
27	1,0379	1,0359	0,19	16,82	5,49
29	1,0396	1,0244	1,46	15,55	5,07
34	0,9797	0,9087	7,25	9,76	3,18
37	0,9949	0,9193	7,60	9,41	3,07
40	1,3033	1,2010	7,85	9,16	2,99
42	1,2591	1,1585	7,99	9,02	2,94
47	1,1242	1,0329	8,12	8,89	2,90
50	1,3760	1,2647	8,09	8,92	2,91
53	0,8875	0,8157	8,09	8,92	2,91
56	1,1229	1,0316	8,13	8,88	2,90
61	0,9741	0,8956	8,06	8,95	2,92
64	1,1454	1,0532	8,05	8,96	2,92
68	1,3505	1,2402	8,17	8,84	2,88

t [°C]	Einw.[g]	Ausw.[g]	Abnahme[%]	Gehalt[%]	Mol $H_2O/3MoO_3$
75	1,3035	1,1973	8,15	8,86	2,89
79	1,1293	1,0336	8,47	8,54	2,79
85	1,2149	1,1138	8,32	8,69	2,84
93	1,2849	1,1763	8,45	8,56	2,79
98	1,5008	1,3741	8,44	8,57	2,80
103	1,0766	0,9863	8,39	8,62	2,81
108	1,3874	1,2702	8,45	8,56	2,79
118	1,3431	1,2294	8,47	8,54	2,79
124	1,4141	1,2945	8,46	8,55	2,79
129	1,2318	1,1186	9,19	7,82	2,55
135	1,2925	1,1411	11,71	5,30	1,73
148	1,1207	0,9664	13,77	3,24	1,33
156	2,4777	2,1340	13,87	3,14	1,02
180	2,4777	2,1244	14,25	2,75	0,90
189	1,7195	1,4618	14,99	2,02	0,66
200	2,4777	2,0959	15,41	1,60	0,52
219	2,4777	2,0886	15,70	1,31	0,43
230	1,4843	1,2397	16,48	0,53	0,17
242	1,4843	1,2387	16,55	0,46	0,15
260	1,4843	1,2372	16,65	0,36	0,12
269	2,3629	1,9668	16,76	0,25	0,08
283	1,8845	1,5654	16,93	0,08	0,03
301	1,8845	1,5651	16,95	0,06	0,02
314	2,3629	1,9620	16,97	0,04	0,01

Tabelle 9

Thermischer Abbau des $1,12BaO.3MoO_3.2,70H_2O$

t [°C]	Einw.[g]	Ausw.[g]	Abnahme[%]	Gehalt[%]	Mol $H_2O/3MoO_3$
22	1,2972	1,2961	0,09	7,35	2,67
25	1,8114	1,8078	0,20	7,24	2,63
27	1,8233	1,8187	0,25	7,19	2,61

t [°C]	Einw.[g]	Ausw.[g]	Abnahme[%]	Gehalt[%]	Mol $H_2O/3MoO_3$
29	1,4127	1,4081	0,33	7,11	2,58
34	2,1922	2,1817	0,48	6,96	2,53
37	2,1261	2,1153	0,51	6,93	2,51
40	1,7468	1,7360	0,62	6,82	2,47
42	1,9568	1,9427	0,72	6,72	2,44
48	2,0719	2,0485	1,13	6,31	2,29
50	2,2933	2,2576	1,56	5,88	2,13
53	2,2829	2,2421	1,79	5,65	2,05
56	1,9162	1,8766	2,07	5,37	1,95
61	1,9986	1,9534	2,26	5,18	1,88
64	1,7034	1,6614	2,47	4,97	1,80
68	2,1334	2,0800	2,50	4,94	1,79
73	2,8187	2,7391	2,82	4,62	1,68
77	2,0931	2,0325	2,90	4,54	1,65
81	1,7086	1,6573	3,00	4,44	1,61
85	2,1695	2,1031	3,06	4,38	1,59
93	2,4853	2,4057	3,20	4,24	1,54
98	1,8320	1,7714	3,31	4,13	1,50
103	2,5435	2,4572	3,39	4,05	1,47
108	2,3615	2,2790	3,49	3,95	1,43
118	1,8728	1,8034	3,71	3,73	1,35
124	2,5434	2,4390	4,10	3,34	1,21
129	2,3788	2,2713	4,52	2,92	1,06
135	2,3350	2,2156	5,16	2,28	0,83
148	2,1325	2,0160	5,46	1,98	0,72
155	2,5187	2,3709	5,87	1,57	0,57
162	2,8596	2,6874	6,02	1,42	0,51
180	1,7399	1,6330	6,14	1,30	0,47
189	2,8084	2,6322	6,27	1,17	0,42
200	3,4158	3,2017	6,27	1,17	0,42
220	3,4158	3,1968	6,41	1,03	0,37
238	3,4158	3,1941	6,49	0,95	0,34
254	3,4158	3,1909	6,58	0,86	0,31

t [°C]	Einw.[g]	Ausw.[g]	Abnahme[%]	Gehalt[%]	Mol $H_2O/3MoO_3$
271	3,4158	3,1861	6,72	0,72	0,26
288	3,4158	3,1787	6,94	0,50	0,18
300	3,3291	3,0894	7,20	0,24	0,09
313	3,3291	3,0872	7,27	0,17	0,06
325	3,3291	3,0833	7,38	0,06	0,02
333	3,3291	3,0810	7,45	0,00	0,00

Tabelle 10

Thermischer Abbau des $1,05MgO.4MoO_3.12,78H_2O$

t [°C]	Einw.[g]	Ausw.[g]	Abnahme[%]	Gehalt[%]	Mol $H_2O/4MoO_3$
22	0,7309	0,7312	+0,04	26,88	12,80
25	1,8323	1,8326	+0,02	26,86	12,79
27	2,2482	2,2458	0,11	26,73	12,73
29	1,0400	0,9769	6,07	20,77	9,89
34	1,9366	1,7726	8,47	18,37	8,75
37	2,1601	1,9794	8,37	18,47	8,79
40	1,4066	1,2904	8,26	18,58	8,85
42	1,8448	1,6882	8,49	18,35	8,74
47	1,9526	1,7849	8,59	18,25	8,69
50	1,9473	1,7798	8,60	18,24	8,69
53	1,7155	1,5702	8,47	18,37	8,75
56	2,2346	2,0308	9,12	17,72	8,44
61	2,1146	1,8860	10,81	16,03	7,63
64	1,6967	1,4997	11,61	15,23	7,25
68	1,6805	1,4772	12,10	14,74	7,02
75	1,7446	1,5284	12,39	14,45	6,88
79	1,5395	1,3453	12,61	14,23	6,78
85	1,6927	1,4710	13,10	13,74	6,54
93	1,8682	1,6192	13,33	13,51	6,43
98	1,9467	1,6812	13,64	13,20	6,29

t [°C]	Einw.[g]	Ausw.[g]	Abnahme[%]	Gehalt[%]	Mol $H_2O/4MoO_3$
103	1,7713	1,5245	13,93	12,91	6,15
108	2,1451	1,8401	14,22	12,62	6,01
118	2,4411	2,0807	14,76	12,08	5,75
124	2,4361	2,0632	15,31	11,53	5,49
129	2,4553	2,0628	15,98	10,86	5,17
135	2,1592	1,7699	18,03	8,81	4,20
148	2,2026	1,6945	22,54	4,30	2,05
155	2,5701	1,9536	23,99	2,85	1,36
162	2,1744	1,6370	24,72	2,12	1,01
180	2,1215	1,5857	25,26	1,58	0,75
189	1,9620	1,4581	25,68	1,16	0,55
200	2,2740	1,6761	26,30	0,54	0,26
219	2,2740	1,6730	26,43	0,41	0,20
240	2,2740	1,6697	26,57	0,27	0,13
260	2,2740	1,6674	26,68	0,16	0,08
280	2,2740	1,6659	26,74	0,10	0,05
300	2,1886	1,6024	26,78	0,06	0,03
320	2,1886	1,6020	26,79	0,05	0,02
340	2,1886	1,6016	26,82	0,02	0,01

XI. Literaturnachweis

1) F. Ephraim und M. Brand
Z.anorg.allg.Chem. 64, 261 (1909)

2) G. Wempe
Z.anorg.allg.Chem. 78, 310, 307 322 (1912)

3) W. Krüger
Diplomarbeit, Freie Universität Berlin 1963

4) L. Svanberg und H. Struve
J.prakt.Chem. 44, 270, 286 (1848)

5) H. Struve
J.prakt.Chem. 61, 452, Anmerkung (1854)

6) F. Ullik
Liebigs Ann.Chem. 144, 228 - 231 (1867)

7) F. Westphal
Dissertation, Berlin 1895

8) A. Junius
Z.anorg.allg.Chem. 46, 439 (1905)

9) A. Rosenheim
Z.anorg.allg.Chem. 96, 155 (1916)

10) F. Hoermann
Z.anorg.allg.Chem. 177, 162, 155 (1929)

11) F. Ephraim und H. Herschfinkel
Z.anorg.allg.Chem. 64, 270 (1909)

12) Chr. Thieme
Dissertation, Freie Universität Berlin 1962

13) W. Muthmann und W. Nagel
Ber.dtsch.chem.Ges. 31, 1841 (1898)

14) G. Balanescu
Ann.Chimanal.appl. (2) 12, 259 (1930)
Z.anorg.allg.Chem. 199, 347 (1931)

15) A. Nebelung
Diplomarbeit, Freie Universität Berlin 1962

16) H.H. Furman
Scott's Standard Methods of Analytical Chemistry, Vol.I, 22, 6th Edition (1962), D. van Nostrand Company, Inc., Princeton, N.J.

17) G. Jander, K.F. Jahr und H. Knoll
Maßanalyse, Sammlung Göschen Bd. 221/221a, 11. Aufl., 240 (1966)

18) K. Lohoff
Dissertation, Freie Universität Berlin 1967

19) H. Siebert
Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der anorganischen Chemie, Springer - Verlag (1966)

20) J.H.Van Vleck
Physic. Rev. 74, 1168 (1948)

21) E. Schwarzmann, O. Glemser und H. Marsmann
Z.Naturforsch. 21b, 1128 (1966)

22) J. Byé
Ann.Chimie 20, 482 - 495, (1945)

23) G. Jander, K.F. Jahr und W. Heukeshoven
Z.anorg.allg.Chem. 194, 383 (1930)

24) R.H. Saxena und G.P. Saxena
Z.physik.Chem. N.F. 29, 181 (1961)

25) M. Groß
Diplomarbeit, Freie Universität Berlin 1963

26) L. Klingebiel
Diplomarbeit, Freie Universität Berlin 1964

27) G. Wiese
Dissertation, Freie Universität Berlin 1965

28) E. Gegner
Dissertation, Freie Universität Berlin 1966

29) J. Fuchs, K.F. Jahr und A. Nebelung
Chem.Ber. 100, 2415 (1967)

30) K.F. Jahr und J. Fuchs
Chem.Ber. 96, 2457 (1963)

31) A. Nebelung
Persönliche Mitteilung

32) I. Lindqvist
Acta chem.Scand. 4, 551 (1950)
Ark.Kemi 2, 325, 349 (1950)

33) E. Ma
Bull.chem.Soc.Japan 37, 171, 648 (1964)

34) W.I. Spitzin und I.M. Kuleschow
J.allg.Chem.USSR 21, 1365 (1951)

Die vorliegende Arbeit wurde im Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. K.F. Jahr angefertigt.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. K.F. Jahr, danke ich an dieser Stelle für die ständige Förderung und Unterstützung der Arbeit.

Herrn Privatdozent Dr. J. Fuchs spreche ich meinen Dank für viele anregende Diskussionen aus.

Für die Aufnahme der Kernresonanzspektren danke ich Herrn Dr. K. Wegener vom Institut für Anorganische Chemie.

Lebenslauf

Am 12. Mai 1931 wurde ich, Wolfgang Krüger, als Sohn des Bankangestellten Erich Krüger und seiner Ehefrau Charlotte, geborene Unger in Leipzig geboren.

Von 1937 - 1941 besuchte ich die Volksschule und anschließend die Schiller-Oberschule zu Leipzig. Die Reifeprüfung legte ich durch die Kriegsfolgen bedingt an der Leibniz-Oberschule in Leipzig 1949 ab. Nach Abschluß einer zweijährigen Chemielaborantenlehrzeit arbeitete ich noch drei weitere Jahre als Chemielaborant in Leipzig. 1954 begann ich das Chemiestudium an der Freien Universität Berlin. Hier legte ich 1958 die Vorprüfung und 1963 die Diplomprüfung in Chemie ab. 1964 wurde ich wissenschaftlicher Assistent am Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin. - Seit dem 27. Dezember 1962 bin ich verheiratet.